

Phys. sp.

277

c

Phys. sp.

277 c

Haenrster

BEITRÄGE
ZUR
MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE
INSBESONDERE
DIE MATHEMATISCHE BEHANDLUNG
DER
VON DER WÄRME GELEISTETEN INNEREN ARBEITEN
VON
J. W. HAEUSSLER.



LEIPZIG,
DRUCK UND COMMISSIONS-VERLAG VON B. G. TEUBNER.
1882.

m

1/20

A

2

Neuer Verlag von **B. G. Teubner** in Leipzig.
1882.

Abel, Niels Henrik, oeuvres complètes. Nouvelle édition publiée aux frais de l'État Norvégien par MM. L. SYLOW et S. LIE. 2 tomes. 4. geh. n. *M.* 24. —

Tome premier [VIII u. 621 S.] contenant les mémoires publiés par ABEL.

Tome second [IV u. 341 S.] contenant les mémoires posthumes d'ABEL.

Abhandlungen zur Geschichte der Mathematik. Viertes Heft. [278 S. mit einer lithogr. Tafel.] gr. 8. geh. n. *M.* 6.40.

Inhalt: I. Die quadratischen Irrationalitäten der Alten und deren Entwicklungsmethoden. Von Dr. SIEGMUND GÜNTHER. (Mit einer lithogr. Tafel.) — II. Der Traktat Franco's von Luetlich: „de quadratura circuli.“ Herausgegeben von Dr. WINTERBERG. — III. Eine Studie über die Entdeckung der analytischen Geometrie mit Berücksichtigung eines Werkes des Marino Ghetaldi Patrizier Ragusaer. Aus dem Jahre 1630. Von EUGEN GELCICH, Direktor der nautischen Schule in Lussinpiccolo. — IV. Descartes und das Brechungsgesetz des Lichtes. Von Dr. P. KRAMER in Halle a. d. S.

Dronke, Dr. Adolf, Direktor der Realschule I. O. zu Trier, Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung. Unter Benutzung der hinterlassenen Papiere der Herren Professoren Dr. A. BEER und Dr. J. PLÜCKER. [IV u. 97 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 2. —.

Durège, Dr. H., ord. Professor an der Universität in Prag, Elemente der Theorie der Functionen einer complexen veränderlichen Grösse. Dritte verbesserte Auflage [X u. 268 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 6. —.

Fiedler, Dr. Wilhelm, Cyklographie oder Construction der Aufgaben über Kreise und Kugeln und elementare Geometrie der Kreis- und Kugel-Systeme. Mit 16 lithogr. Tafeln. [XVI u. 264 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 9. —.

Fuhrmann, Dr. Arwed, ordentl. Professor am Königlichen Polytechnikum zu Dresden, Aufgaben aus der analytischen Mechanik. Ein Übungsbuch für Studierende der Mathematik, Physik, Technik etc. In zwei Teilen. Zweiter Teil: Aufgaben aus der analytischen Dynamik fester Körper. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. gr. 8. [VI u. 222 S.] geh. n. *M.* 3.60.

Der I. Teil: Aufgaben aus der analytischen Statik fester Körper [VI u. 138 S.] n. *M.* 2.40, erschien 1879 in zweiter Auflage.

Günther, Dr. Siegmund, Professor am K. Gymnasium zu Ansbach in Bayern, parabolische Logarithmen und parabolische Trigonometrie. Eine vergleichende Untersuchung. [IV u. 99 S. mit Figuren im Text.] gr. 8. geh. n. *M.* 2.80.

BEITRÄGE
ZUR
MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

INSBESONDERE

DIE MATHEMATISCHE BEHANDLUNG

DER

VON DER WÄRME GELEISTETEN INNEREN ARBEITEN

VON

J. W. HAEUSSLER.



LEIPZIG,
DRUCK UND COMMISSIONS-VERLAG VON B. G. TEUBNER.
1882.

Alle Rechte vom Verfasser vorbehalten.



V o r r e d e.

Die mechanische Wärmetheorie, soweit sie bis jetzt ausgebildet ist, enthält noch viele Lücken, namentlich in Bezug auf die von der Wärme geleistete innere Arbeit. In der vorliegenden Abhandlung habe ich es deshalb versucht das Wesen der Wärme als Bewegungen der Moleküle im Besonderen zu behandeln, indem ich an die Clausius'sche Theorie anschliessend den gesammten Wärmewerth eines Körpers durch die Summe aus der Energie seiner Moleküle und der geleisteten äusseren Arbeit auszudrücken suchte. Auf diese Weise habe ich einen anderen Weg einschlagen können zur Bestimmung der Veränderungen, welche die in einen Körper von beliebiger Temperatur eintretende Wärme hervorbringt. Während nämlich die Clausius'schen Gleichungen die Veränderungen direkt behandeln, habe ich den Wärmewerth eines Körpers vor und nach einer Veränderung durch Gleichungen ausgedrückt, und die Veränderung selbst aus der Differenz dieser Gleichungen berechnet.

Hierbei habe ich den Nullpunkt der absoluten Temperatur einer neuen Untersuchung unterworfen, und bin zu dem Resultate gekommen, dass die bisher angenommene Zahl -273^0 zu gross ist. In allen Rechnungen, in denen diese Zahl bisher angewandt ist, bedeutet sie immer den reciproken Werth des Ausdehnungscoefficienten der atmosphärischen Luft. Ich habe dies an zwei der hervorragendsten Clausius'schen Gleichungen nachgewiesen und glaube, dass dieses zum Verständniss genügt, da der Raum es hier nicht gestattet alle Rechnungen zusammenzustellen, in denen die Zahl -273 für den Nullpunkt der absoluten Temperatur eingesetzt worden ist.

Bei der specifischen Wärme der gesättigten Dämpfe habe ich andere Resultate, wie Clausius gefunden. Die Versuche von Hirn und Cazin über diesen Gegenstand reichen nicht aus, um ein entscheidendes Urtheil über die von Clausius und von mir gefundenen Werthe zu fällen. Es wäre deshalb gut, wenn ausführlichere Versuche hierüber angestellt würden.

Im Uebrigen habe ich meine Rechnungen meistens auf Gebiete ausgedehnt, welche Clausius nicht behandelt hat und glaube deshalb, dass meine Arbeit als ein Beitrag für die weitere Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie angesehen werden kann. Einige Widersprüche, denen ich in der Clausius'schen Wärmetheorie begegnet bin, habe ich im letzten Paragraphen zusammengestellt. Die Clausius'schen Arbeiten sollen dadurch nicht verurtheilt werden, sondern diese behalten trotzdem ihren Werth als Bahnbrecher auf dem Gebiete der mechanischen Behandlung der Wärme.

Berlin im August 1882.

Jac. Wilh. Haussler.

Inhalts-Verzeichniss.

§ 1.	Allgemeine Gleichung für die innere und äussere Arbeit, welche die in einem Körper vorhandene Wärme geleistet hat	5
§ 2.	Erklärung der verschiedenen inneren Arbeiten	12
§ 3.	Bestimmung der Expansions- und Oscillationsarbeit. — Umformung der letzten Gleichung	17
§ 4.	Ueber den Nullpunkt der absoluten Temperatur. — Definition und Berechnung der wahren Temperatur	21
§ 5.	Berechnung der einzelnen Arbeiten der Wärme für die festen und flüssigen Körper	32
§ 6.	Arbeitsleistung der Verdampfungswärme	36
§ 7.	Specifische Wärme der gesättigten Dämpfe	41
§ 8.	Trennung der Arbeiten der specifischen Wärme der Dämpfe bei constantem Drucke	50
§ 9.	Bestimmung der Constante k	52
§ 10.	Beschreibung der oscillirenden Bewegung. — Werth der Constante b .	56
§ 11.	Die Bewegungen der Moleküle nach absolutem Maasse	58
§ 12.	Das Dulong'sche Gesetz	63
§ 13.	Ueber die Cohäsion und Elasticität	67
§ 14.	Widersprüche in der Clausius'schen Theorie	72

§ 1.

Allgemeine Gleichung für die innere und äussere Arbeit der Moleküle, welche die in einem Körper vorhandene Wärme geleistet hat.

In der mathematischen Einleitung zu seiner mechanischen Wärmetheorie hat Clausius die mechanische Arbeit definirt und die darauf bezüglichen Gleichungen abgeleitet. Dieselben umfassen die Beziehungen, welche existiren, wenn mechanische Arbeit in eine mechanische Arbeit von veränderter Bewegungsrichtung, oder in potentielle Energie (Ergal), oder in lebendige Kraft umgesetzt wird. Diese Beziehungen, sowie die Annahme, dass die Wärme eine Bewegung der ponderablen Moleküle sei, führen zu dem ersten Hauptsatze der Theorie, dass in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärme verbraucht wird, und umgekehrt kann durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden.

Für den mathematischen Ausdruck dieses Satzes von der Proportionalität der Wärme und Arbeit stellt Clausius die bekannte Gleichung

$$dQ = dU + pdv$$

auf. In derselben bedeutet dQ eine unendlich kleine Wärmemenge, welche einem Körper zugeführt wird und welche dann die innere Arbeit dU und die äussere Arbeit pdv leistet. Vermittelst dieser Gleichung finden wir den gesammten Werth der in einem Körper von beliebigem Aggregatzustande enthaltenen Wärme, wenn wir alle Werthe dQ bilden vom absoluten Nullpunkte der Temperatur, welchen Zustand eines Körpers wir als einen wärmelosen bezeichnen müssen, bis zur Wärmemenge Q , welche der Körper in seinem gegenwärtigen Zustande enthält, und dann alle diese Werthe summiren. Die inneren Arbeiten summiren wir ebenfalls von $dU = 0$ bis $dU = U$, und deuten wir dann die Integration des letzten Gliedes einfach durch das Summenzeichen an, so wird

$$Q = U + \int pdv,$$

oder wenn wir für die gesammte äussere Arbeit, welche in der Gleichung durch $\int pdv$ ausgedrückt ist, das Zeichen L wählen, so wird

$$Q = U + L.$$

Der ganze Wärmewerth eines beliebigen Körpers ist also gleich der Summe aus der von der Wärme geleisteten inneren und äusseren Arbeit. Die Glieder auf der rechten Seite der Gleichung geben die beiden Arbeiten in mechanischen Einheiten an; wir können aber, wenn der Werth von Q in calorischen Einheiten gegeben ist, auch die rechte Seite der Gleichung in dieser Einheit ausdrücken. Wir brauchen dieselbe zu diesem Zwecke nur durch die Zahl 424, welche das mechanische Aequivalent der Wärme ausdrückt, zu dividiren. Setzen wir $\frac{1}{424} = A$, so wird in calorischen Einheiten

$$Q = A (U + L).$$

Während die äussere Arbeit L in dieser Gleichung durch das Volumen des Körpers und den auf ihm lastenden äusseren Druck vollständig bestimmt ist, wird die innere Arbeit nur in ihrer Gesamtheit angegeben. Die innere Arbeit ist nach Clausius gleich der Summe aus lebendiger Kraft und Ergal, somit, wenn wir die erstere mit T , das letztere mit J bezeichnen,

$$\begin{aligned} U &= T + J \\ Q &= A (T + J) + AL. \end{aligned}$$

Die Summe $T + J$ nennt Clausius auch die Energie des Systems und liefert den Beweis, dass dieselbe immer constant bleibt, so lange die Bewegung des Körpers, oder des Systems von Körpern, auf welches die Gleichung Bezug hat, constant bleibt. Der Werth von T umfasst also die lebendige Kraft aller Moleküle eines Körpers, welche gleich der algebraischen Summe der lebendigen Kräfte aller einzelnen Arten von Bewegung ist, die ein Molekül besitzt, multiplicirt mit der Anzahl der Moleküle. Der Werth von J umfasst das ganze Ergal eines Moleküls ebenfalls multiplicirt mit der Anzahl der Moleküle.

Wären uns die einzelnen Bewegungen eines Moleküls bekannt, so liesse sich der Werth von T sofort bestimmen. Wir können aber nicht die Bewegungen der Moleküle direkt beobachten und müssen deshalb auf analytischem Wege zu ihrer Kenntniss zu gelangen suchen. Wir leiten zu diesem Zwecke alle möglichen Bewegungen ab, welche ein beliebiger fester Körper überhaupt machen kann, und indem wir ein jedes Molekül als einen festen Körper für sich betrachten, können wir die lebendige Kraft für jede einzelne Art seiner möglichen Bewegungen ausdrücken und die gefundenen Werthe addiren. Multipliciren wir dann diese Summe mit der Anzahl der in einem Körper vorhandenen Moleküle, so gibt uns der gewonnene Ausdruck in allen Fällen die lebendige Kraft der molekularen Bewegung eines Körpers wieder. Stellt es sich später im Laufe unserer Untersuchungen heraus, dass für einzelne

Körper, oder einzelne Zustände eines Körpers nicht alle Arten der molekularen Bewegung existiren, so wird für die Geschwindigkeit dieser Bewegung einfach der Werth Null eingesetzt, wodurch das betreffende Glied der Summe, welches die lebendige Kraft dieser Bewegung ausdrückt, aus der Reihe herausfällt.

Um die Elemente der Bewegung aufzufinden, theilen wir zunächst alle Bewegungen in zwei grosse Gruppen, in solche, welche mit gleichförmiger, und solche, welche mit ungleichförmiger Geschwindigkeit erfolgen. Die ungleichförmigen Bewegungen sind diejenigen, bei welchen die Geschwindigkeit des bewegten Körpers während der Dauer der Bewegung vermehrt oder vermindert wird, bei welchen also die von einem Körper in gleichen Zeiten durchlaufenen Wege eine verschiedene Länge haben. Die gleichförmigen Bewegungen umfassen diejenigen, welche zu jeder Zeit constant sind, in welchen also jeder Punkt des bewegten Körpers in gleichen Zeiten gleiche Strecken zurücklegt.

Betrachten wir irgend einen Körper in einem stationären Zustande, in welchem also Temperatur, Aggregatzustand, Volumen und äusserer Druck desselben constant bleiben, so müssen auch die Bewegungen seiner Moleküle gleichförmige sein. Wir haben wenigstens keinen Grund zur entgegengesetzten Annahme, dass eine Art der Bewegung sich vermehre, während die Geschwindigkeit einer anderen Art von Bewegung eine entsprechende Verminderung erleidet.

Wir haben demnach für einen Körper im stationären Zustande nur die gleichförmigen Bewegungen ins Auge zu fassen und können diese jetzt wieder von neuem in zwei Gruppen spalten. Die erste Gruppe umfasst diejenigen Bewegungen, bei welchen alle Theile eines festen Körpers eine gleiche Geschwindigkeit besitzen, die zweite Gruppe umfasst alle Bewegungen, bei welchen alle Theile eines festen Körpers eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Im ersten Falle ist die Bewegungsrichtung des Körpers eine grade Linie, im zweiten Falle eine krumme Linie. Jeder Theil eines bewegten Körpers der zweiten Gruppe beschreibt in gleichen Zeiten einen gleichen Bogen, weil die Geschwindigkeit für jeden einzelnen Punkt desselben eine gleichförmige ist. Gleiche Bogen geben aber immer Kreise, sodass die Theile eines Körpers der zweiten Gruppe während ihrer Bewegung concentrische Kreise beschreiben, deren Mittelpunkt sowohl innerhalb, wie ausserhalb des bewegten Körpers liegen kann. Die kreisförmige oder rotirende Bewegung eines festen Körpers ist demnach eine solche, bei welcher die einzelnen Theile desselben zwar eine gleichförmige Geschwindigkeit besitzen, aber doch in derselben Zeit verschiedene Wegelängen zurücklegen.

Die gradlinige und rotirende Bewegung eines festen Körpers kann jetzt noch eine weitere Zergliederung erfahren, wenn wir die Bewegungsrichtung des Körpers näher bestimmen. Dieselbe ist entweder immer dieselbe, oder sie wechselt, indem sie bald positiv, d. h. nach einer Richtung, bald negativ, d. h. nach der entgegengesetzten Richtung wird. Nennen wir dieses Wechseln der Bewegungsrichtung eine schwingende oder oscillirende Bewegung, so können wir alle gleichförmigen Bewegungen eines festen Körpers, welche überhaupt existiren, in vier Gruppen theilen und zwar:

- 1) die gradlinige Bewegung nach gleicher Richtung,
- 2) die gradlinige Oscillation,
- 3) die rotirende Bewegung nach gleicher Richtung,
- 4) die rotirende Oscillation.

Von diesen vier Bewegungen können wir die zweite streichen, weil sie in der ersten und vierten Bewegung enthalten ist, denn wir können jedes kleine Wegestück der gradlinigen Oscillation als eine gradlinige Bewegung nach gleicher Richtung auffassen, oder als eine rotirende Oscillation von unendlich grossem Radius. Es ist aber auch schon deshalb die Elimination der zweiten Bewegung nöthig, weil ein bewegter Körper nicht zugleich eine rotirende und gradlinige Oscillation machen kann. Dagegen kann er sehr wohl eine rotirende Bewegung und rotirende Oscillation zu gleicher Zeit machen, wenn man z. B. eine rotirende Kugel als Pendel schwingen lässt, derart, dass die Rotationsaxe der Kugel die Pendellinie selbst bildet. Rückt man während des Schwingens die Mitte der Kugel immer mehr an den Schwingungsmittelpunkt des Pendels heran, so fallen beide Punkte schliesslich zusammen, und dann schwingt die Hälfte der rotirenden Kugel über ihrem Mittelpunkte und die Hälfte unter demselben, sodass die Bewegung eine vollständig gleichmässige ist. Ausser diesen beiden Bewegungen, welche die Kugel jetzt besitzt, kann man ihr auch noch eine gradlinige Bewegung ertheilen. Man braucht zu diesem Zwecke das beschriebene Experiment nur in einem fahrenden Eisenbahnzuge zu machen, so erhält die Kugel eine rotirende, schwingende und gradlinige Bewegung zu gleicher Zeit. Scheiden wir also aus den vier Bewegungen die gradlinige Oscillation aus, so bleiben im Ganzen drei Elemente der Bewegung, aus deren Zusammensetzung man in allen Fällen die gleichförmige Bewegung eines festen Körpers bestimmen kann. Es sind dies:

- 1) die gradlinige Bewegung,
- 2) die rotirende Bewegung,
- 3) die rotirende Oscillation.

Da ein Molekül eines beliebigen Körpers nicht mehr wie diese

drei Bewegungen besitzen kann, so brauchen wir nur für die lebendige Kraft einer jeden einzelnen Bewegung den mathematischen Ausdruck zu bilden, dann gibt uns die Summe dieser Ausdrücke die lebendige Kraft eines Moleküls.

Bezeichnen wir zu diesem Zwecke die Masse eines Moleküls mit m , und nennen wir die Geschwindigkeit seiner gradlinigen Bewegung u , so ist, wie in der Mechanik bewiesen wird, die lebendige Kraft seiner gradlinigen Bewegung durch den Ausdruck $\frac{mu^2}{2}$ gegeben.

Um die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung zu bestimmen, denken wir uns dieselbe für einen Augenblick durch eine gradlinige Bewegung von der Geschwindigkeit u_1 ersetzt, welche so gewählt sein möge, dass diese rotirende und gradlinige Bewegung, falls sie zur Ruhe kommen, eine gleiche Arbeit leisten. Dann ist $\frac{mu_1^2}{2}$ der Werth der lebendigen Kraft der rotirenden Bewegung. Nennen wir jetzt die Anzahl der Umdrehungen, welche das Molekül in der Zeiteinheit macht, r , so können wir diejenige gradlinige Wegestrecke, welche einer Umdrehung entspricht, k nennen. Dann ist

$$u_1 = kr; \quad u_1^2 = k^2 r^2,$$

und so erhalten wir durch Einsetzen des Werthes von u_1^2 in den obigen Ausdruck für die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung eines Moleküls den Werth $\frac{mk^2 r^2}{2}$.

Die lebendige Kraft der oscillirenden Bewegung eines Moleküls bestimmen wir, indem wir dieselbe ebenfalls durch eine gradlinige Bewegung ersetzt denken, deren Geschwindigkeit u_2 einen gleichen Arbeitswerth besitzen möge, wie die schwingende Bewegung. Die lebendige Kraft der Oscillation ist dann durch den Werth $\frac{mu_2^2}{2}$ ausgedrückt.

Bezeichnen wir jetzt den gradlinigen Weg, welcher einer mittleren Schwingungsamplitude des Moleküls entspricht, mit b und die Anzahl der Auf- und Niedergänge desselben in der Zeiteinheit mit o , so ist

$$u_2 = bo; \quad u_2^2 = b^2 o^2,$$

und dann wird die lebendige Kraft der oscillirenden Bewegung eines Moleküls $\frac{mb^2 o^2}{2}$. Die schwingende Bewegung eines Moleküls ist etwas verschieden von derjenigen eines Pendels; wir werden die Bewegung desselben später in § 10. ausführlich beschreiben und dann auch den Werth der Constante b angeben.

Die Summe der lebendigen Kräfte dieser drei Bewegungen gibt die ganze lebendige Kraft eines Moleküls wieder, und wenn wir diese Summe

mit der Anzahl n der in einem Körper vorhandenen Moleküle multipliciren, so erhalten wir die ganze lebendige Molekularkraft eines Körpers. Dieselbe ist also

$$T = \frac{1}{2} n m u^2 + \frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 \omega^2.$$

Ausser der lebendigen Kraft ihrer Bewegung denkt Clausius sich die Moleküle eines Körpers noch mit einer gewissen potentiellen Energie begabt, welche er kürzer Ergal nennt. Der Begriff der potentiellen Energie ist von der Schwerkraft abgeleitet, da die Erfahrung zeigt, dass ein Körper, wenn er entgegengesetzt der Schwere auf eine bestimmte Höhe gehoben wird, einen der verbrauchten Kraft entsprechenden Arbeitswerth erhält, welchen man potentielle Energie nennt, und welcher wieder als lebendige Kraft zu Tage tritt, wenn der Körper von seiner Höhe zur Erde herabfällt.

Als eine der Schwerkraft ähnliche potentielle Energie denkt man sich die Cohäsion der festen Körper, deren Wesen man in den Lehrbüchern der Physik auf eine gegenseitige Anziehung der Moleküle zurückzuführen sucht. Der Uebergang eines Körpers aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand soll dann darin bestehen, dass durch die Schmelzwärme diese Kraft überwunden wird, somit die Schmelzwärme als potentielle Energie in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Die Clausius'sche Gleichung über das Ergal gibt zwar dessen Beziehung zur Arbeit einer Kraft treffend wieder, doch ist dies noch kein Beweis, weder dafür, dass die Erde die Körper auf ihrer Oberfläche thatsächlich anzieht, noch dafür, dass die Moleküle eines Körpers sich gegenseitig anziehen. Wir dürfen deshalb aus der Thatsache, dass zur Ueberführung eines festen Körpers aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand eine gewisse Wärmemenge verbraucht wird, welche sich uns nicht als erhöhte Temperatur offenbart, noch nicht den Schluss ziehen, dass diese Wärme verbraucht worden ist, um die gegenseitige Anziehungskraft der Moleküle zu überwinden, und dass diese Wärme als potentielle Energie in der Flüssigkeit vorhanden sei. Wenn auch ein auf eine gewisse Höhe gehobener Stein anscheinend in seiner erhöhten Lage in Ruhe verharret, so darf nicht übersehen werden, dass jeder Körper auf der Erde, je weiter er von der Erdaxe entfernt ist, einen um so grösseren Bogen bei der Rotation der Erde um ihre Axe beschreibt, mithin die Geschwindigkeit seiner fortschreitenden Bewegung durch die erhöhte Lage auch vermehrt worden ist. Die potentielle Energie ist also in diesem Falle kein besonderer Zustand eines Körpers, sondern eine Vermehrung seiner lebendigen Kraft.

Wir müssen demnach, da wir über die vermeintliche Anziehungs-

kraft der Moleküle nichts wissen, nicht einmal ein Gesetz kennen, welches die molekulare Anziehung bei Vergrösserung oder Verkleinerung des gegenseitigen Abstandes der Moleküle berechnen lässt, die Existenz des Ergals im Innern eines festen Körpers fallen lassen und in der Clausius'schen Gleichung die Grösse J , welche dasselbe ausdrücken soll, $= 0$ setzen. Wir verstehen demnach unter der inneren Arbeit der Wärme die lebendige Kraft der Moleküle und werden im Verlaufe unserer Abhandlung zeigen, dass die Cohäsion ein Widerstand ist, welchen die Bewegungen der Moleküle erst entstehen lassen. Setzen wir demnach den gefundenen Werth von T in unsere obige Gleichung ein, so wird die in einem Körper enthaltene Wärme

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m u^2 + \frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + L \right).$$

Da wir in dieser Gleichung alle Arbeiten, welche die in einem Körper vorhandene Wärme geleistet hat, einzeln angeben, so können wir auch die Veränderungen der einzelnen Arbeiten bestimmen, welche die einem Körper zugeführte oder entzogene Wärme bewirkt hat. Denn, wenn die obige Gleichung den Anfangszustand des Körpers angibt, so sind im Endzustande desselben immer nur die Bewegungen der Moleküle und die äussere Arbeit verändert. Wir können demnach den Endzustand des Körpers durch die analoge Gleichung

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m u_1^2 + n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + L_1 \right)$$

wiedergeben, in welcher diejenigen Grössen accentuirt sind, welche sich bei der Erwärmung oder Abkühlung geändert haben. Bilden wir die Differenz der beiden Gleichungen, so erhalten wir den Werth dieser Veränderung

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m (u_1^2 - u^2) + \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + L_1 - L \right\}.$$

Dieselbe gilt für alle Fälle, selbst wenn die Differenz $Q_1 - Q = 0$ ist, welcher Fall eintritt, wenn ohne Aenderung des Wärmehaltes das Volumen eines Körpers durch Vermehrung oder Verminderung des auf ihm lastenden äusseren Druckes sich geändert hat. Um diese Gleichung zu weiteren Rechnungen benutzen zu können, wollen wir zunächst im folgenden Paragraphen die Beziehungen besprechen, welche zwischen den einzelnen drei Bewegungen der Moleküle und der Temperatur, dem Aggregatzustande, äusseren Druck und Volumen eines Körpers existiren.

§ 2.

Erklärung der verschiedenen inneren Arbeiten.

Im vorigen Paragraphen gab uns die allgemeine Gleichung

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m u^2 + \frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + L \right)$$

in allen Fällen den Wärmewerth eines Körpers in beliebigem Aggregatzustande wieder, und wir wollen jetzt die einzelnen Glieder der inneren Arbeit näher besprechen. Wir können nicht ohne Weiteres die Annahme machen, dass diese drei Arten von Bewegung allen drei Aggregatzuständen eigenthümlich sei, doch können wir den gasförmigen Zustand als den vollkommensten betrachten, weil alle Körper im dampfförmigen oder gasförmigen Zustande mehr Wärme, wie im festen oder flüssigen Zustande besitzen. Die zugeführte Wärme aber ist die Ursache, welche die molekularen Bewegungen hervorruft, mithin muss der Werth derselben für einen Körper im gasförmigen Zustande am bedeutendsten sein.

Mit der molekularen Bewegung der Gase hat sich Clausius theilweise auch schon beschäftigt, und aus der Annahme, dass den Molekülen der Gase eine gradlinige Bewegung eigenthümlich sei, die bekannte Gleichung

$$pv = \frac{1}{3} n m u^2$$

abgeleitet, in welcher v das Volumen des Gases und p der auf demselben lastende äussere Druck ist. Die übrigen Grössen n , m und u haben die gleiche Bedeutung, wie in unserer vorstehenden Gleichung. Da nun der Uebergang aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand mit einer bedeutenden Vergrösserung des Volumens verbunden ist, und das Volumen, wie die Clausius'sche Gleichung zeigt, durch die gradlinige Bewegung der Moleküle bedingt ist, so können wir den Uebergang aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand als denjenigen Akt bezeichnen, in welchem die Moleküle einer Flüssigkeit eine gradlinige Bewegung annehmen. Die charakteristische Arbeit der Verdampfungswärme ist also diejenige, dass sie den Molekülen einer Flüssigkeit zu ihren bereits vorhandenen Bewegungen noch die gradlinige ertheilt. Es ist zwar nicht unbedingt nöthig, dass die ganze Arbeit der Verdampfungswärme hierin besteht, denn es ist ja auch möglich, dass ein Theil der Verdampfungswärme verbraucht wird, um die Geschwindigkeit der im Molekül bereits vorhandenen Bewegungen zu vermehren.

Nach dem Gesagten ist die Geschwindigkeit u der gradlinigen

Bewegung für eine Flüssigkeit = 0, somit gilt für diese die besondere Gleichung

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + L_1 \right).$$

Die Moleküle der Flüssigkeiten können also nur eine rotirende oder schwingende oder beide Arten der Bewegung zu gleicher Zeit besitzen. Beim Uebergange eines Körpers aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand bleibt die Temperatur desselben unverändert. Dasselbe ist der Fall beim Uebergange eines Körpers aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand. Da nun beim Schmelzen eines festen Körpers genau so wie beim Verdampfen einer Flüssigkeit Wärme verbraucht wird, welche keine Temperaturerhöhung hervorbringt, so liegt die Vermuthung nahe, dass der flüssige Zustand sich von dem festen in gleicher Weise durch eine neue Art der molekularen Bewegung unterscheidet, wie der dampfförmige vom flüssigen. Die Entstehung einer neuen Art von Bewegung ist auch deshalb schon nothwendig, weil es sonst durchaus unmöglich ist, dass die Temperatur des Körpers während des Schmelzens constant bleibt. Denn die Temperatur eines Körpers ist der Ausdruck irgend einer molekularen Bewegung, derart, dass eine Steigerung der Temperatur immer eine Vermehrung der Geschwindigkeit dieser Bewegung ist, und umgekehrt muss die Temperatur steigen, wenn diese molekulare Bewegung zunimmt. Wenn nun in einem festen Körper schon beide Arten von molekularer Bewegung vorhanden wären, so würde es nicht denkbar sein, dass die zugeführte Schmelzwärme eine innere Arbeit leistet, ohne die Geschwindigkeit der beiden Bewegungen zu vermehren. Dagegen gestaltet sich der ganze Vorgang des Schmelzens sehr einfach, wenn wir eine der beiden Bewegungen und zwar die rotirende als die ursprünglichste voraussetzen, denn wir werden sogleich nachweisen, dass ein Aggregat rotirender Moleküle bei fortgesetzter Vermehrung ihrer Rotationsgeschwindigkeit schliesslich einen Punkt erreicht, in welchem die oscillirende Bewegung beginnen muss. Zu diesem Zwecke wollen wir jetzt einen Körper alle Stadien durchmachen lassen vom absoluten Ruhezustande seiner Moleküle bis zum dampfförmigen Zustande.

Denken wir uns ein Aggregat von Molekülen, denen wir zunächst noch keine Bewegung beilegen wollen, die also in einem Zustande der absoluten Ruhe sind, so würde sich dieser Körper nach unserer Auffassung, dass die Wärme eine Bewegung der ponderablen Moleküle sei, in einem sogenannten wärmelosen Zustande befinden. Würden jetzt sämtliche Moleküle dieses Körpers, dessen Aggregatzustand wir selbstverständlich als fest voraussetzen müssen, durch irgend einen Vor-

gang in eine rotirende Bewegung versetzt, die als langsame Rotation beginnend, an Geschwindigkeit, d. h. an Zahl der Umdrehungen in der Zeiteinheit immer mehr zähme, so würde an dem Aggregatzustande dieses Körpers dadurch nichts geändert. Durch die Rotation der Moleküle hat dieser Körper einen gewissen Werth innerer lebendiger Kraft bekommen, welcher gemäss unserer Erklärung im vorigen Paragraphen $= \frac{nmk^2r^2}{2}$ zu setzen ist. Diese innere lebendige Kraft des Körpers offenbart sich unseren Sinnen als das Gefühl der Wärme; wir müssen demnach die rotirende Bewegung der Moleküle als den Grund der Wärme betrachten.

Da alle Moleküle des betrachteten Körpers der Schwere unterworfen sind, so wird es häufig vorkommen, dass die oberen Moleküle bei ihren Bewegungen auf die unter ihnen befindlichen anstossen, wobei es sich dann auch ereignet, dass die Moleküle nach seitlicher Richtung gedrängt werden, wo sie ebenfalls wieder mit anderen Molekülen zusammenstossen. Dieses An- und Abstossen bewirkt aber, dass die Moleküle ausser der Rotation um ihre Achse noch eine zweite rotirende Bewegung annehmen, indem sie sich in Kreisen von sehr kleinem Radius bewegen, was die nebenstehende Figur 1 veranschaulichen soll.

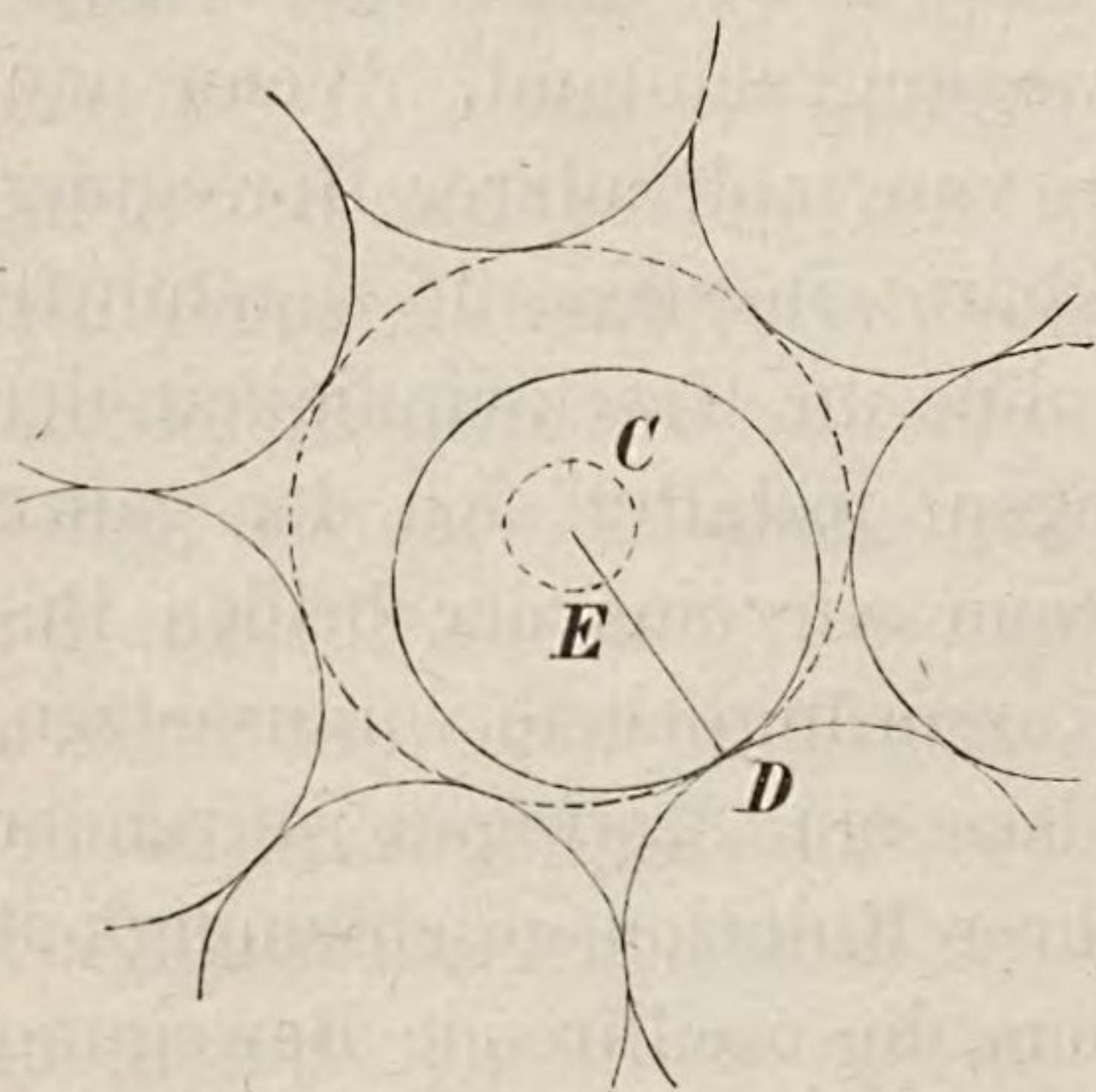


Fig. 1.

Sei $ED = \rho$ der Radius eines Moleküls und $CD = r$ der Radius des Umlaufkreises, so würde der Mittelpunkt E des Moleküls beim Durchlaufen des Kreises eine Bahn beschreiben, dessen Radius gleich der Differenz $r - \rho = a$ ist, wie man sich an der Figur ohne Weiteres veranschaulichen kann. Die Grenzen des Kreises vom Radius r werden selbstverständlich von den angrenzenden Molekülen gebildet, welche gleiche Bahnen durchlaufen. Die Ausdehnung der festen

Körper bei der Erwärmung bestätigt diese Auffassung, dass die Moleküle ausser der rotirenden Bewegung noch eine zweite besitzen, welche das Volumen des Körpers bestimmt.

Für die Energie der festen Körper genügt deshalb die obige Bezeichnungsweise $\frac{1}{2} nmk^2r^2$ nicht ganz, sondern wir müssen ein Glied zufügen, welches den Werth der lebendigen Kraft ausdrückt, die das Molekül besitzt, wenn es die Bahn des Kreises vom Radius a durchläuft. Nennen wir u die Geschwindigkeit, mit welcher der Mittelpunkt

des Moleküls sich auf dieser Bahn vorwärts bewegt, so ist die Energie dieser excentrischen Bewegung des Moleküls $\frac{mu^2}{2}$ und die ganze molekulare Energie des Körpers von n Molekülen gleich der Summe

$$\frac{1}{2} nmk^2r^2 + \frac{1}{2} nm u^2.$$

Die excentrische Kreisbewegung der Moleküle hat ausserdem das Volumen des Körpers vergrössert. Dieselbe ist mit einer Arbeitsleistung verbunden, indem der Druck, welchen die äussere Luft auf diesen Körper ausübt, um eine bestimmte Strecke zurückgeschoben ist. Bezeichnen wir diese äussere Arbeit mit L , so ist der Wärmewerth Q eines festen Körpers

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2r^2 + \frac{1}{2} nm u^2 + L \right),$$

wenn A wie bisher den Wärmewerth der Arbeitseinheit bezeichnet.

Wir sehen jetzt, dass unsere vorige Behauptung, nach welcher den Molekülen eines Körpers eine gradlinige Bewegung nur im gasförmigen Aggregatzustande eigenthümlich sei, nicht ganz korrekt war, weil die Moleküle der festen Körper bereits die excentrische Bewegung besitzen, deren Geschwindigkeit man sich als eine fortschreitende denken kann. Wir wollen deshalb die charakteristische Arbeit der Verdampfungswärme nachträglich so definiren, dass sie die excentrische Bewegung der Moleküle in eine gradlinige Bewegung verwandelt.

Durch die Rotation haben die Moleküle eine Eigenschaft erlangt, welche jeder rotirende Körper besitzt, nämlich diejenige, seine Rotationsebene unverändert zu behalten, bis äussere Kräfte dieselbe verschieben. Mit dieser Thatsache stehen die excentrischen Bahnen der Moleküle keineswegs im Widerspruch, denn die Richtung der Rotationsachse bleibt bei dem Durchlaufen dieser Bahnen immer dieselbe, wie dies ja auch bei sämtlichen Planeten unseres Sonnensystems der Fall ist. Ausserdem ist die excentrische Bahn unmessbar klein, weil der Ausdehnungscoefficient der festen Körper und der Flüssigkeiten nur ein sehr kleiner Bruchtheil ihres Volumens ist.

Durch das Bestreben der rotirenden Moleküle ihre Rotationsebene unverändert zu bewahren, leistet jedes Molekül den angrenzenden Molekülen, welche bei ihren Bewegungen gegen dasselbe anstossen, einen gewissen Widerstand, der um so bedeutender ist, je grösser die Winkelgeschwindigkeit der rotirenden Moleküle ist. Bei der Erwärmung eines Körpers vermehrt sich zugleich mit der Geschwindigkeit der Rotation aber auch die Kraft der Stösse, mit welcher die Moleküle aneinander stossen, und bei sehr grosser Geschwindigkeit kommt es dann vor, dass

die Rotationsebenen der Moleküle durch den gegenseitigen Anstoss jedesmal verschoben werden, und da wir allen Molekülen eines Körpers bei gleicher Temperatur die gleiche Rotationsgeschwindigkeit beilegen müssen, so ist dieser gegenseitige Anstoss in allen Theilen des Körpers gleich stark, mithin auch die Verschiebung der Rotationsebene der Moleküle unter gleichen Bedingungen dieselbe.

Diese Schlüsse führen uns zur Kenntniss einer dritten molekularen Bewegung, welche in einer Verschiebung der Rotationsebene des Moleküls besteht und durch deren gegenseitigen Anstoss hervor gebracht wird. Wir nennen diese dritte Art der Bewegung eine schwin gende oder oscillirende.

Zur Ausführung dieser Oscillationsbewegung ist selbstverständlich eine gewisse lebendige Kraft erforderlich, denn ein Molekül, welches gegen ein anderes anstösst und das letztere in oscillirende Bewegung versetzt, verliert naturgemäss soviel von seiner eigenen Rotations geschwindigkeit, als es lebendige Kraft an das andere Molekül durch den Stoss abgibt. Bei Zunahme der molekularen Rotation eines festen Körpers, welches bekanntlich durch Erwärmen desselben geschieht, muss man demnach einmal einen Punkt der Temperatur erreichen, wo die zugeführte Wärme in eine oscillirende Bewegung der Moleküle umgewandelt wird und die Rotationsgeschwindigkeit derselben constant bleibt. Denn alle Moleküle des Körpers sind gleichen Bedingungen unterworfen; beginnt demnach bei der Rotationsgeschwindigkeit r ein einziges Molekül eine oscillirende Bewegung, so müssen auch alle übrigen diese Bewegung annehmen, noch ehe der Werth der Rotation allgemein von r auf $r + dr$ steigt. Ein Molekül, welches die Rota tion $r + dr$ angenommen hat, stösst sofort gegen ein anderes, welches die oscillirende Bewegung noch nicht erreicht hat und gibt die leben dige Kraft desjenigen Theiles seiner Rotation, welche dr beträgt, an das letztere ab, und behält nur die Geschwindigkeit r .

Ein solcher Vorgang, bei welchem die einem festen Körper zu geführte Wärme keine Erhöhung der Temperatur hervorbringt, zeigt sich im Augenblicke des Schmelzens; es ist demnach die Schmelz wärme diejenige Energie, welche einem festen Körper zugeführt wer den muss, damit dessen Moleküle die oscillirende Bewegung annehmen. Nennen wir, wie früher, o die Anzahl der Auf- und Niedergänge des Moleküls in der Zeiteinheit, und sei b die mittlere Geschwindigkeit des oscillirenden Schwerpunktes, so ist $\frac{1}{2} nmb^2o^2$ der Werth der Energie der Oscillation und der ganze Wärmewerth einer Flüssigkeit

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2r^2 + \frac{1}{2} nm u^2 + \frac{1}{2} nmb^2o^2 + L \right) \dots\dots 1.$$

Führen wir einer Flüssigkeit durch Erwärmen derselben einen weiteren Theil mechanischer Molekulararbeit zu, so steigt wieder deren Temperatur bis zum Siedepunkte. Ist dieser erreicht, so sind die molekularen Bewegungen so rapid, dass die Moleküle ihre bestimmte Lage im Raume aufgeben und sich in gradliniger Richtung durcheinander bewegen, bis sie entweder gegen eine feste Wand, oder gegen andere Moleküle anstossen, und dann ihre Bahn nach einer anderen Richtung mit ungeänderter Geschwindigkeit fortsetzen. Das Volumen des Körpers dehnt sich beim Uebergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Aggregatzustand in sehr bedeutendem Maasse aus; zugleich verwandelt sich dabei die excentrische Kreisbahn der Moleküle in eine gradlinige Bewegung, indem die Moleküle in der Richtung der Tangente sich aus ihrer Bahn entfernen. Da dies keine neue Art der Bewegung ist, so wird nur die vorhandene Geschwindigkeit u der excentrischen Bewegung, sowie die äussere Arbeit L beim Verdampfen bedeutend vermehrt. Es gilt somit für die Dämpfe und Gase auch dieselbe Gleichung, wie für die Flüssigkeiten.

§ 3.

Bestimmung der Expansions- und Oscillationsarbeit. Umformung der letzten Gleichung.

Wir erwähnten schon vorhin, dass Clausius für die gradlinige Bewegung der Gasmoleküle die Gleichung

$$pv = \frac{1}{3} nm u^2$$

abgeleitet hat, und wollen jetzt zunächst den Nachweis liefern, dass diese Gleichung nicht nur für den gasförmigen Zustand eines Körpers, sondern ganz allgemein auch für den festen und flüssigen gilt.

Bezeichnen wir bei einem festen oder flüssigen Körper mit O die Oberfläche der Wirkungssphäre eines Moleküls, worunter wir den Raum verstehen, welchen ein Molekül bei seiner excentrischen Bahn einnimmt, und sei p der Druck der äusseren Luft auf die Flächeneinheit der Oberfläche des betrachteten Körpers, welcher sich von Molekül zu Molekül auch auf die Oberfläche O der Wirkungssphäre des betrachteten Moleküls im Inneren des Körpers fortpflanzt, so ist Op der Druck, durch welchen die Grösse der excentrischen Bahn des Moleküls bestimmt ist.

Bezeichnen wir jetzt den Radius des Moleküls, welches wir uns als eine kleine Kugel vorstellen, mit ϱ und mit a den Radius der excentrischen Kreise, so ist $\varrho + a$ der Radius der Wirkungssphäre

(Fig. 1). Das in seiner excentrischen Bahn rotirende Molekül übt auf die Moleküle, welche die Grenzen seiner Wirkungssphäre bilden, einen gewissen Gegendruck aus, dessen Werth nach den Gesetzen der Kreisbewegung durch $\frac{mu^2}{\varrho + a}$ gegeben ist, wenn m wie bisher die Masse des Moleküls und u^2 das Quadrat der Geschwindigkeit für die fortschreitende Bewegung des Moleküle in seiner excentrischen Bahn ist. Da aber der innere Druck auf die angrenzenden Moleküle und der äussere Druck auf dieselben, also auf die Oberfläche der Wirkungssphäre sich das Gleichgewicht halten, so ist

$$\frac{mu^2}{\varrho + a} = Op.$$

Die Oberfläche O ist diejenige einer kleinen Kugel vom Radius $\varrho + a$, also gleich $4(\varrho + a)^2\pi$, mithin

$$mu^2 = 4(\varrho + a)^3\pi p.$$

Bezeichnen wir die Anzahl der in einem bestimmten Volumen des Körpers enthaltenen Moleküle mit n , so ist, wenn wir die letzte Gleichung mit $\frac{n}{3}$ multipliciren,

$$\frac{nm u^2}{3} = n \frac{4}{3} (\varrho + a)^3 \pi p.$$

Setzen wir für das Volumen v des Körpers die Summe der Wirkungssphären aller Moleküle, so ist

$$v = n \frac{4}{3} (\varrho + a)^3 \pi$$

und dann wird

$$pv = \frac{1}{3} nm u^2 \dots \dots \dots 2.$$

wie vorhin schon angedeutet wurde.

In unserer Gleichung des vorigen Paragraphen

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nm k^2 r^2 + \frac{1}{2} nm u^2 + \frac{1}{2} nm b^2 \omega^2 + L \right)$$

können wir die äussere Arbeit L , wie Clausius bereits gezeigt hat, noch in anderer Weise ausdrücken. Sei das Volumen eines Körpers bei irgend einer Temperatur v_0 , und nennen wir die Oberfläche dieses Volumens H , so ist, wenn p wieder der Druck der äusseren Luft auf die Flächeneinheit der Oberfläche bedeutet, Hp der auf der Oberfläche des Körpers lastende äussere Druck. Wird jetzt dieser Körper erwärmt, so dehnt er sich aus, wodurch der Druck der äusseren Luft um eine gewisse Wegestrecke s zurückgeschoben wird. Die durch die Ausdehnung geleistete äussere Arbeit ist demnach

$$L = Hps.$$

Nun ist aber Hs die Vergrößerung des Volumens, welche gleich der Differenz der beiden Volumina im Anfangs- und Endzustande des Körpers ist. Nennen wir das Letztere v , so ist

$$L = p (v - v_0) \dots \dots \dots 3.$$

Wir fanden soeben

$$pv = \frac{1}{3} nm u^2; \quad pv_0 = \frac{1}{3} nm u_0^2,$$

somit

$$L = \frac{1}{3} nm (u^2 - u_0^2).$$

Lässt man mit fallender Temperatur die Geschwindigkeit u_0 immer kleiner werden, so ist sie für den absoluten Nullpunkt der Temperatur $= 0$, mithin die gesammte äussere Arbeit eines Körpers

$$L = \frac{1}{3} nm u^2 = pv.$$

Nennen wir die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle die innere Expansionsarbeit derselben, und bezeichnen wir die Arbeit dieser Kraft mit λ , so ist

$$\lambda = \frac{1}{2} nm u^2 = \frac{3}{2} pv,$$

und dann folgt aus den beiden letzten Gleichungen

$$\lambda = \frac{3}{2} L \dots \dots \dots 4.$$

oder die innere Expansionsarbeit der Moleküle ist gleich dem Andert-halbfachen der zur äusseren Expansionsarbeit verbrauchten Kraft. Dieser Satz ist ebenfalls durch Clausius (Poggendorff's Annalen Bd. C) bereits bekannt geworden.

Setzen wir die gefundenen Werthe für die innere und äussere Expansion in die letzte Gleichung des vorigen Paragraphen ein, so erhalten wir die allgemeine Wärmegleichung

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nm k^2 r^2 + \frac{1}{2} nm b^2 \omega^2 + \frac{5}{2} pv \right) \dots \dots \dots 5.$$

Wir haben bereits oben erwähnt, dass die Oscillationsbewegung der Moleküle eine Folge der Rotation ist, welche immer dann eintritt, wenn die Winkelgeschwindigkeit der Moleküle so rapid geworden ist, dass dieselben sich durch ihren gegenseitigen Anstoss aus ihren Bahnen verschieben. Diesen Moment haben wir mit dem Schmelzpunkt des Körpers in Uebereinstimmung gesetzt und die zur Oscillationsbewegung der Moleküle verbrauchte Arbeitskraft mit der Schmelzwärme identisch gehalten.

Die Grösse des Oscillationswiderstandes, oder des Widerstandes, welchen die rotirenden Moleküle der Veränderung ihrer Rotationsebene entgegensetzen, ist für jede Temperatur eines Körpers verschieden, indem der Widerstand um so grösser ist, je schneller die Winkelgeschwindigkeit der rotirenden Moleküle ist, welche von der Temperatur des Körpers abhängt. Hieraus folgt, dass der Oscillationswiderstand auch bei den Molekülen der festen Körper vorhanden ist; die rotirenden Moleküle besitzen aber nicht die Kraft denselben zu überwinden, sondern sie sind erst dann hierzu im Stande, wenn sie eine bestimmte Rotationsgeschwindigkeit erlangt haben. Das Gesetz, nach welchem der Oscillationswiderstand mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit vermehrt wird, kennen wir nicht, nur so viel wissen wir, dass der Widerstand langsamer wachsen muss, wie die lebendige Kraft der rotirenden Moleküle, weil er im Momente des Schmelzens überwunden wird. Nennen wir den Oscillationswiderstand eines Moleküls w , die Temperatur eines festen Körpers vom absoluten Nullpunkte an gerechnet T , so muss der Quotient $\frac{w}{T}$ für jede Temperatur einen anderen Werth annehmen, weil das Verhältniss, in welchem Zähler und Nenner dieses Quotienten mit steigender Temperatur wachsen, verschieden ist. So lange der Quotient $\frac{w}{T}$ nicht einen bestimmten Werth erreicht hat, geht der Körper nicht in den flüssigen Aggregatzustand über; ist derselbe aber bei einer bestimmten Temperatur flüssig geworden, und würde dann beim weiteren Erwärmen der Flüssigkeit nur die Temperatur, d. h. die Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle, nicht aber auch die Oscillation vermehrt, so würde dieser Quotient wieder kleiner, und die Flüssigkeit müsste demnach wieder fest werden. Da aber eine Flüssigkeit durch Erwärmen niemals fest wird, so folgt, dass ein Theil der zugeführten Wärme zur Oscillationsbewegung in der Flüssigkeit verbraucht wird und zwar jedesmal soviel, dass der Quotient $\frac{w}{T}$ nicht kleiner wird, wie er bei der Schmelztemperatur ist, also vom Schmelzpunkte ab constant bleibt. Bezeichnen wir diese für jede Flüssigkeit constante Zahl mit C und sind in der Gewichtseinheit der Flüssigkeit n Moleküle vorhanden, so ist, wenn wir unter T die absolute Schmelztemperatur verstehen,

$$\frac{nw}{T} = C; \quad nw = TC.$$

Der Wärmewerth des Oscillationswiderstandes der Gewichtseinheit einer Flüssigkeit ist gleich dem Produkt aus der absoluten Schmelztemperatur derselben und einer constanten Zahl. Der Oscillationswiderstand nw im Momente des Schmelzens ist gleich der Schmelz-

wärme H , welche denselben überwindet, mithin

$$H = CT \dots\dots\dots 6.$$

$$C = \frac{H}{T}.$$

Die Oscillationsconstante eines Körpers ist also gleich der Schmelzwärme dividirt durch die absolute Schmelztemperatur.

Setzen wir für eine andere Temperatur T_1 einer Flüssigkeit die zur Oscillation verbrauchte Wärme gleich dem Wärmewerth der durch sie erzeugten lebendigen Kraft der Oscillation, so ist auch

$$A \frac{1}{2} nmb^2o^2 = CT_1$$

$$A \frac{1}{2} nmb^2o^2 = H \frac{T_1}{T} \dots\dots\dots 7.$$

Diesen für die Oscillation gefundenen Werth in unsere allgemeine Gleichung (5) eingesetzt, gibt für den Wärmewerth der Flüssigkeiten die besondere Gleichung

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2r^2 + \frac{5}{2} pv \right) + H \frac{T_1}{T} \dots\dots\dots 8.$$

welche wir demnächst zu weiteren Rechnungen benützen werden.

§ 4.

Ueber den Nullpunkt der absoluten Temperatur. Definition und Berechnung der wahren Temperatur.

Mit der Bestimmung des Nullpunktes der absoluten Temperatur hat Clausius sich bereits beschäftigt und in seiner mechanischen Wärmetheorie (Bd. I, p. 42 ff.) Folgendes darüber gesagt:

„Unter den Gesetzen, welche den gasförmigen Aggregatzustand charakterisiren, sind besonders das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz hervorzuheben, welche sich gemeinsam durch eine Gleichung ausdrücken lassen. Es möge eine Gewichtseinheit eines Gases gegeben sein, welche bei der Temperatur des Gefrierpunktes unter irgend einem als Normaldruck angenommenen Drucke p_0 (z. B. dem Drucke einer Atmosphäre) das Volumen v_0 einnehme. Wenn dann bei der Temperatur t (nach Celsiusgraden gemessen) der Druck mit p und das Volumen mit v bezeichnet wird, so soll nach diesen Gesetzen die Gleichung

$$pv = p_0v_0(1 + \alpha t)$$

gelten, worin die Grösse α , welche man den Ausdehnungscoefficienten zu nennen pflegt, obwohl sie sich nicht blos auf die Volumenänderung,

sondern auch auf die Druckänderung bezieht, für alle Gase einen und denselben Werth haben soll.“

Für die sogenannten permanenten Gase ist der Ausdehnungscoefficient mit sehr grosser Annäherung als derselbe gefunden worden und zwar

$$\alpha = 0,003665 = \frac{1}{273}.$$

Setzt man den Bruch $\frac{1}{\alpha} = a$, so kann man der obigen Gleichung auch folgende Form geben

$$pv = \frac{p_0 v_0}{a} (a + t),$$

welche Clausius noch vereinfacht, indem er

$$\frac{p_0 v_0}{a} = R$$

setzt, dann wird

$$pv = R (a + t).$$

Diese von $-a$ gerechnete Temperatur nennt Clausius die absolute Temperatur und setzt

$$a + t = T,$$

so dass also -273° der Nullpunkt der absoluten Temperatur wäre.

Ich muss gegen die Richtigkeit dieser Methode zur Bestimmung des Nullpunktes der absoluten Temperatur einwenden, dass das sogenannte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz weiter nichts wie eine empirische Formel ist, welche zwar bei grosser Verdünnung der Gase ihre Richtigkeit hat, doch ungenau wird, wenn die Dichtigkeit des Gases zunimmt. Dies ist aber bei zunehmender Temperaturerniedrigung der Fall, somit geht hieraus schon hervor, dass die Zahl -273 an und für sich ungenau sein muss. Ausserdem lässt sich auch noch in anderer Weise zeigen, dass $-a$ nicht der Nullpunkt der absoluten Temperatur sein kann. Denn schreiben wir die obige Gleichung in der Form

$$\frac{pv}{R} = a + t$$

und denken wir uns ein permanentes Gas, welches bei constantem Druck immer mehr abgekühlt wird, so würde am Ende der Abkühlung für den Nullpunkt der absoluten Temperatur $t = -a$ sein. In diesem Falle wäre die rechte Seite der Gleichung Null, und demnach müsste, wenn die Voraussetzung richtig ist, auch die linke Seite der Gleichung Null werden. Dies ist aber nicht der Fall, und ist überhaupt nicht möglich, weil das Volumen v bei fortgesetzter Abkühlung zwar kleiner wird, doch niemals gleich Null werden kann. Die linke Seite der Gleichung behält also immer einen positiven Werth, und deshalb muss

auch die rechte Seite der Gleichung, selbst im absoluten Nullpunkte, wo das Ende der Verdichtung erreicht ist, einen positiven Werth behalten. Dies ist aber nur möglich, wenn $t < a$ ist.

Man könnte hiergegen einwenden, dass Clausius an zwei Stellen seiner mechanischen Wärmetheorie die Zahl 273 zu numerischen Rechnungen benützt hat, und weil diese Rechnungen ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Resultat ergeben haben, so sei damit zugleich die Richtigkeit der Zahl 273 bewiesen. Wir wollen deshalb die Clausius'schen Formeln dieser Rechnungen hier besprechen.

Die eine Anwendung der Zahl 273 für den Nullpunkt der absoluten Temperatur findet sich in der Mechanischen Wärmetheorie Bd. I, Abschnitt VII § 2 und 3. Clausius gelangt unter Zugrundlegung des ersten und zweiten Hauptsatzes seiner Theorie zu der Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Er},$$

in welcher er dann bei den Rechnungen, die sich auf den Schmelzpunkt des Eises bei erhöhtem Drucke beziehen, für T die Zahl 273 eingesetzt hat.

Hiergegen muss ich einwenden, dass T in dieser Gleichung nicht die absolute Schmelztemperatur, sondern, wenn wir $T = a + t$ setzen, dass dann a den reciproken Werth des Ausdehnungscoefficienten der atmosphärischen Luft bedeutet. Dies ist zwar, da die Clausius'sche Gleichung durch viele complicirte Rechnungen abgeleitet ist, durch diese Rechnungen selbst schwierig nachzuweisen; ich werde deshalb dieselbe Gleichung auf eine andere viel einfachere Weise, wie es Clausius gethan hat, ableiten und damit zugleich den Nachweis für meine Behauptung liefern.

Wenn ein fester Körper durch Schmelzen aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand übergeht, so dehnt sich bei einigen Stoffen das Volumen der Substanz aus, bei anderen zieht es sich zusammen. Im ersten Falle leistet demnach die Schmelzwärme äussere Arbeit; im zweiten Falle tritt ein Gewinn an äusserer Arbeit ein.

Denken wir uns eine Mischung einer Substanz im festen und flüssigen Zustande und führen wir dieser Mischung die unendlich kleine Wärmemenge dQ zu, so leistet diese Wärme zunächst innere Arbeit, indem sie eine unendlich kleine Menge der festen Substanz zum Schmelzen bringt. Zweitens leistet die Wärme äussere Arbeit, welche positiv ist, wenn sich das Volumen der Substanz beim Schmelzen vergrössert, und negativ, wenn es sich verkleinert. Die innere Arbeit, welche die Wärmemenge dQ leistet, können wir mit $r dm$ bezeichnen, wenn r die Schmelzwärme der Substanz bedeutet und dm die unendlich kleine Gewichts-

menge ist, welche durch das Schmelzen flüssig geworden ist. Sei v das Volumen der Gewichtseinheit Mischung und sei der auf der Oberfläche derselben lastende Druck der äusseren Luft p , und wird das Volumen durch die Wärme um den unendlich kleinen Werth dv vergrößert, so ist $p dv$ die geleistete äussere Arbeit, deren Wärmewerth $\frac{p dv}{E}$ ist, wenn E das mechanische Aequivalent der Wärme ausdrückt. Demnach ist

$$dQ = r dm + \frac{p dv}{E}.$$

Nehmen wir an, dass der auf dem Gemisch lastende Druck der gewöhnliche Druck der äusseren Luft sei bei einer beliebigen Temperatur t , in Celsiusgraden angegeben, so gilt, wenn wir den Druck derselben auf die Flächeneinheit bei 0° mit p_0 und das Volumen der Gewichtseinheit Luft bei dieser Temperatur mit V_0 bezeichnen, nach den vereinigten Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac die Gleichung

$$pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t),$$

in welcher dann pV Druck und Volumen der Luft bei der Temperatur t und α den Ausdehnungscoefficienten derselben bedeutet.

Befindet sich diese Luft mit dem Gemisch in einem luftdicht verschlossenen Gefässe, so wird diese Luft ebenfalls erwärmt, somit steigt ihre Temperatur von t auf $t + dt$. Durch diese unendlich kleine Erwärmung der Luft wird ihr Druck auf die Oberfläche des Gemisches um den unendlich kleinen Werth dp erhöht, somit ist

$$(p + dp) V = p_0 V_0 \{1 + \alpha (t + dt)\}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen erhalten wir

$$V dp = p_0 V_0 \alpha dt,$$

und wenn wir für $p_0 V_0$ den sich aus der drittletzten Gleichung ergebenden Werth einsetzen und $\frac{1}{\alpha} = a$ setzen, so wird

$$p = (a + t) \frac{dp}{dt}.$$

Fügen wir diesen Werth in die viertletzte Gleichung ein, und dividiren wir dieselbe zugleich durch dm , so erhalten wir

$$\frac{dQ}{dm} = r + \frac{(a + t)}{E} \frac{dv}{dm} \frac{dp}{dt}.$$

Wir haben jetzt noch den Quotienten $\frac{dv}{dm}$ zu bestimmen. Sei von dem Volumen v der Gewichtseinheit Mischung die Gewichtsmenge m fest, so ist die Menge $1 - m$ flüssig. Bezeichnen wir das specifische

Volumen, also das Volumen der Gewichtseinheit für die feste Substanz mit σ , für die flüssige Substanz mit τ , so ist

$$v = m\sigma + (1 - m)\tau = \tau + m(\sigma - \tau).$$

Vergrössert sich bei der Erwärmung das Volumen der Mischung um den unendlich kleinen Werth dv und schmilzt zugleich die Menge dm , so ist

$$v + dv = \tau + (m - dm)(\sigma - \tau).$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen ergibt sich

$$\frac{dv}{dm} = -(\sigma - \tau),$$

sodass wir nach Einsetzen dieses Werthes in die obere Gleichung erhalten

$$\frac{dQ}{dm} = r - \frac{(a + t)}{E} \frac{dp}{dt} (\sigma - \tau).$$

Während wir im vorliegenden Falle die Veränderungen in der Mischung durch die zugeführte Wärme bewirkt haben, können wir auch den Akt des Schmelzens hervorbringen, indem wir einfach die im Kessel befindliche Luft comprimiren, und so den Druck auf die Mischung vermehren. In diesem Falle wird äussere Arbeit gewonnen und demnach entsprechende Wärme dafür frei. Dieselbe äussert sich im Gemische, indem sie eine gewisse Menge der festen Substanz zum Schmelzen bringt, und in der Luft, indem sie deren Temperatur und Druck vermehrt. Die Wirkungen der Compression sind also genau dieselben, wie diejenigen, welche wir soeben für die zugeführte Wärme abgeleitet haben. Demnach gilt für den Wärmezustand des Gemisches auch dieselbe Gleichung; in derselben ist aber dann $dQ = 0$, weil keine Wärme bei der Compression zu- noch abgeführt wurde. Wir haben also für diesen Fall die Gleichung

$$\frac{dt}{dp} = \frac{(a + t)}{Er} (\sigma - \tau).$$

Die in derselben vorkommenden Grössen haben genau dieselbe Bedeutung, wie in der Eingangs citirten Clausius'schen Gleichung. Dieselbe unterscheidet sich von der Letzteren nur dadurch, dass Clausius für die absolute Temperatur $a + t$ das Zeichen T eingesetzt hat.

Aus der letzten Gleichung erhält man

$$E = \frac{(a + t) \frac{dp}{dt}}{r} (\sigma - \tau).$$

In dieser Form hat Clausius dieselbe Gleichung an einer anderen Stelle seiner Mechanischen Wärmetheorie, Bd. I, Abschnitt VI, § 6 und

§ 10 benützt, um aus dem Verhalten des gesättigten Wasserdampfes bei der Compression das mechanische Aequivalent E der Wärme zu berechnen. In dieser Gleichung bedeutet dann r beim Uebergang eines flüssigen Körpers in den dampfförmigen Zustand nicht die Schmelzwärme, sondern die Verdampfungswärme. In der Differenz $\sigma - \tau$ hat Clausius dabei andere Zeichen gewählt, indem er dafür $s - \sigma$ setzt. Es bedeutet dann s das specifische Volumen des gesättigten Dampfes und σ wieder das der Flüssigkeit. Denn das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit und Dampf ist wie vorhin, wenn die Menge m flüssig und die Menge $1 - m$ dampfförmig ist

$$v = ms + (1 - m) \sigma = \sigma + m (s - \sigma).$$

Verdampft bei der Erwärmung die Menge dm , so ist

$$v + dv = \sigma + (m - dm) (s - \sigma),$$

und dann wird wieder wie vorhin

$$\frac{dv}{dm} = - (s - \sigma).$$

Im Uebrigen kann man die obige Gleichung für den Uebergang eines Körpers aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand durch Vermehrung des auf ihm lastenden äusseren Druckes genau in derselben Weise ableiten, wie wir es soeben für einen Körper gethan haben, wenn er durch Druckvermehrung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Man denkt sich dann die Gewichtseinheit Flüssigkeit und Dampf in dem Kessel eingeschlossen und darüber durch eine weiche Membran getrennt die atmosphärische Luft von gleicher Temperatur. Wird dann die Luft comprimirt, so wird auch der Dampf comprimirt, und die dadurch gewonnene äussere Arbeit setzt sich in Wärme um und verdampft die Gewichtsmenge dm der Flüssigkeit.

In den beiden Clausius'schen Gleichungen ist also a weiter nichts, wie der reciproke Werth des Ausdehnungscoefficienten der atmosphärischen Luft.

Um den Nullpunkt der absoluten Temperatur zu bestimmen, wollen wir einen anderen Weg einschlagen und bedienen uns zu diesem Zwecke der Gleichung 8, welche die Molekularbewegung einer Flüssigkeit wiedergibt. Wir fanden dieselbe

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2 r^2 + \frac{5}{2} pv \right) + H \frac{T_1}{T}.$$

Setzen wir in derselben laut Gleichung 6

$$H = CT,$$

so wird

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2 r^2 + \frac{5}{2} pv \right) + CT_1.$$

In dieser Gleichung drückt das Glied CT_1 den Wärmewerth der gesammten Oscillation aus. Ist nun T_1 die Schmelztemperatur, so gibt die Gleichung den Wärmewerth einer Flüssigkeit wieder in dem Augenblick, in welchem der letzte Rest des festen Körpers geschmolzen ist und die Temperatur noch dieselbe ist, wie die des festen Körpers, als der Schmelzprocess begann. Da nun das Glied CT_1 die Schmelzwärme ausdrückt, so gilt für den Wärmewerth Q_0 des festen Körpers bei gleicher Temperatur die Gleichung

$$Q_0 = A \left(\frac{1}{2} nmk^2 r^2 + \frac{5}{2} pv_0 \right)$$

und die Differenz beider Gleichungen

$$Q - Q_0 = A \frac{5}{2} (pv - pv_0) + CT_1.$$

Setzen wir die specifische Wärme des festen Körpers im Mittel zwischen dem Nullpunkte der absoluten Temperatur und der Schmelztemperatur gleich s , und bezeichnen wir die Schmelzwärme der Substanz mit H , so können wir die beiden Wärmewerthe Q und Q_0 noch in anderer Weise ausdrücken. Es ist dann für die Gewichtseinheit der Substanz

$$Q = T_1 s + H$$

$$Q_0 = T_1 s$$

und dann folgt aus den letzten drei Gleichungen

$$H = CT_1 + A \frac{5}{2} (pv - pv_0).$$

Fügen wir den für H gefundenen Werth in die drittletzte Gleichung ein, so erhalten wir für den Wärmewerth einer Flüssigkeit die neue Gleichung

$$Q = T_1 s + CT_1 + A \frac{5}{2} (pv - pv_0).$$

Wird jetzt diese Flüssigkeit bei constantem Drucke um 1° erwärmt, so drückt man den Endzustand der Flüssigkeit durch eine ähnliche Gleichung aus, indem man zur linken Seite derselben die specifische Wärme σ der Flüssigkeit addirt und auf der rechten Seite die absolute Temperatur um 1° vermehrt. Zugleich geht das Volumen v der Flüssigkeit durch die Erwärmung in v_1 über. Wir haben also dann

$$Q + \sigma = (T_1 + 1) s + C(T_1 + 1) + A \frac{5}{2} (pv_1 - pv_0).$$

Das Volumen der Flüssigkeit ändert sich zwar durch die Ausdehnung um einen kleinen Bruchtheil, ebenso ändert sich das Volumen des Körpers beim Uebergange aus dem ersten in den zweiten Aggregat-

zustand. Diese beiden Aenderungen sind aber bei einer Temperaturdifferenz von einigen Graden so verschwindend klein, dass wir dieselben vernachlässigen können. Setzen wir demnach die Volumina $v_1 = v = v_0$, so ergibt die Differenz der beiden letzten Gleichungen

$$\sigma = s - C; \quad C = \sigma - s.$$

Wir hatten oben

$$H = CT_1 + A \frac{5}{2} (pv - pv_0),$$

mithin, wenn wir den für C gefundenen Werth einsetzen,

$$T_1 = \frac{H}{\sigma - s} - \frac{A \frac{5}{2} (pv - pv_0)}{\sigma - s}.$$

Da T_1 die vom absoluten Nullpunkte an gerechnete Temperatur bedeutet, so ist, wenn wir die Anzahl der Grade unter dem Gefrierpunkt des Wassers mit a bezeichnen, und t die Schmelztemperatur eines Körpers nach der Centesimalscala ausdrückt,

$$T_1 = a + t.$$

Durch Einsetzen dieses Werthes wird unsere Gleichung, wenn wir zugleich wieder $v = v_0$ setzen und so den kleinen Werth der äusseren Arbeit ausser Acht lassen,

$$-a = t - \frac{H}{\sigma - s}.$$

Zur Berechnung des Werthes von a aus dieser Gleichung ist es nothwendig, die mittlere specifische Wärme s zu kennen. Wir können diese aber erst mit Hülfe des absoluten Nullpunktes der Temperatur auffinden, und diesen wollen wir grade berechnen. Wir müssen demnach für die mittlere specifische Wärme diejenige bei 0° einsetzen und erhalten dann nur einen angenäherten Werth für den Nullpunkt der absoluten Temperatur. Wir müssen aber dann, um die Ungenauigkeiten möglichst zu vermeiden, a aus solchen Substanzen berechnen, welche eine bedeutende Schmelzwärme haben, weil dann die Abweichungen in der specifischen Wärme eher vernachlässigt werden können. Unter diesen Bedingungen erhalten wir aus einigen von Person untersuchten Substanzen folgende Werthe:

Substanz	Schmelztemp. t	Schmelzwärme H	Specifische Wärme der festen Substanz s	Specifische Wärme der Flüssigkeit σ	Nullpunkt der absol. Temperatur $-a$
Wasser	0°	80,00	0,504	1,00	— 161,3
Natronsalpeter	310,5	62,975	0,27821	0,413	— 156,7
Kalisalpeter	339	47,371	0,23875	0,33186	— 169,8
Chlorkalcium	28,5	40,70	0,345	0,555	— 165,3
Phosphors. Natron	36,4	66,80	0,401	0,7467	— 156,8
				Mittel	— 162 •

Als Mittel aus diesen Zahlen ergibt sich der Nullpunkt der absoluten Temperatur zu -162° unter dem Gefrierpunkte des Wassers. Die Zahl ist zwar nicht ganz genau, doch stimmt sie mit dem für das Wasser berechneten Werthe, über dessen Wärmeverhältnisse die genauesten Resultate vorliegen, recht gut überein. Die übrigen Substanzen weichen deshalb mehr oder weniger von dieser Zahl ab, weil kleine Ungenauigkeiten der specifischen Wärme das Resultat schon merklich verändern, doch halte ich die Zahl 162 für hinreichend genau bestimmt, um sie bei unseren späteren Rechnungen verwenden zu können.

Wir werden an einer anderen Stelle mit Hülfe des gefundenen Werthes für den Nullpunkt der absoluten Temperatur die specifischen Wärmen der festen Substanzen aus derjenigen der Flüssigkeiten für eine grössere Anzahl Substanzen berechnen und dadurch die hinreichende Genauigkeit der Zahl ebenfalls feststellen.

Der auf diese Weise gefundene Nullpunkt der absoluten Temperatur gilt unter der Voraussetzung, dass zwischen je zwei Theilstrichen des Thermometers immer genau derselbe Temperaturintervall liege. Bei unseren Quecksilberthermometern ist dies nicht der Fall, denn der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers ist bekanntlich bei höheren Temperaturen grösser, wie bei den niedrigen Temperaturen, und weil die ganze Ausdehnung zwischen dem Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers in 100 gleiche Theile getheilt ist, so folgt, dass der Wärmewerth, welcher dem Quecksilber zugeführt werden muss, damit es sich von einem Theilstrich zum anderen ausdehne, ebenfalls verschieden ist. Nennen wir c den Wärmewerth, welcher der Gewichtseinheit Quecksilber von 0° zugeführt werden muss, damit sich dessen Volumen bei einer Temperaturerhöhung von 1° um den Bruchtheil γ seines Volumens ausdehne, und nennen wir c_1 den Wärmewerth, damit es sich bei einer anderen Temperatur ebenfalls um 1° erwärme, und sei γ_1 der Bruchtheil, um welches sein Volumen bei dieser Temperatur zunimmt, so verhalten sich, wie ich weiter unten durch Zahlen beweisen werde, die verbrauchten Wärmemengen, also die specifischen Wärmen genau wie die wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers bei den Temperaturen, für welche die specifischen Wärmen gelten. Es ist also

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\gamma}{\gamma_1}.$$

Die wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers finden wir nach einer Formel von Wüllner*) aus der Gleichung

$$\gamma_1 = \gamma + 2bt + 3ct^2,$$

*) Wüllner, Experimentalphysik. 3. Aufl. Bd. III. Seite 26 u. 66.

in welcher t die Temperatur bedeutet, für welche der wahre Ausdehnungscoefficient bestimmt werden soll und b und c Constanten sind, für welche Wüllner folgende Werthe angibt:

$$\begin{aligned}\log \gamma &= 0,2580814 - 4; & \gamma &= 0,000181163 \\ \log b &= 0,0627391 - 8; & b &= 0,000000011554 \\ \log c &= 0,3260852 - 11; & c &= 0,00000000021187.\end{aligned}$$

Nach dieser Formel habe ich die wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers für einige Temperaturen berechnet und in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	γ_1	$\frac{\gamma_1}{\gamma}$
— 162°	0,000175925	0,96909
0°	0,000181163	1,00000
50°	0,000182477	1,00726
100°	0,00018411	1,01627
150°	0,000186059	1,02703
200°	0,00018832	1,03950
250°	0,000190913	1,05328
300°	0,00019381	1,06981.

Wären uns die specifischen Wärmen des Quecksilbers in den vorstehenden Temperaturen, oder überhaupt für mehrere Temperaturen genau bekannt, so würden wir die Resultate vergleichen können. Denn aus der letzten Gleichung erhalten wir durch Umstellung der Glieder

$$c_1 = c \frac{\gamma_1}{\gamma}.$$

Wir können somit die specifische Wärme des Quecksilbers für jede Temperatur berechnen, wenn wir dieselbe bei 0° kennen. Wir kennen aber nicht die specifische Wärme des Quecksilbers in den verschiedenen Temperaturen und müssen demnach in anderer Weise den Nachweis für die Richtigkeit unserer obigen Behauptung führen.

Da die specifischen Wärmen aller Substanzen nach dem Quecksilberthermometer bestimmt sind, so können wir die specifischen Wärmen aller Körper in den verschiedenen Temperaturen proportional den wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers in denselben Temperaturen setzen. Bedeutet also in der letzten Gleichung c die specifische Wärme irgend einer anderen Substanz bei 0°, so erhalten wir deren specifische Wärme c_t für eine beliebige andere Temperatur durch die Gleichung

$$c_t = c \frac{\gamma_t}{\gamma},$$

wenn das angehängte kleine t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, für welche die specifische Wärme mittelst des Ausdehnungs-

coefficienten des Quecksilbers bei dieser Temperatur berechnet werden soll.

Zum Beweise der Richtigkeit dieser Schlüsse habe ich für einige Substanzen die specifischen Wärmen der höheren Temperaturen, welche Byström aus einer Anzahl Versuche zusammengestellt hat, berechnet. Die nachstehenden Tabellen enthalten diese Zahlen.

Temperatur t	Specifische Wärme von			
	Roheisen		Reinem Eisen	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0°	0,12768		0,111641	
50°	0,12830	0,12831	0,112369	0,112451
100°	0,12954	0,12946	0,113795	0,113457
150°	0,13140	0,13083	0,115949	0,114658
200°	0,13388	0,13242	0,118821	0,116052
250°	0,13698	0,13424	0,122411	0,117649
300°	0,14070	0,13628	0,126719	0,119435

	Silber		Platin	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0°	0,05698		0,032386	
50°	0,05715	0,057393	0,032480	0,032621
100°	0,05749	0,057907	0,032668	0,032913
150°	0,05800	0,058520	0,032950	0,033261
200°	0,05868	0,059231	0,033226	0,033665
250°	0,05953	0,060046	0,033796	0,034129
300°	0,06055	0,060958	0,034750	0,034647

Für Wasser, dessen specifischen Wärmen Regnault in verschiedenen Temperaturen beobachtet hat, und welche sowohl Regnault, wie Boscha nach empirischen Formeln berechnet haben, erhalten wir

	Regnault	Boscha	Haeussler
0°	1,0000	1,0000	1,00000
50°	1,0042	1,0110	1,00726
100°	1,0130	1,0220	1,01627
150°	1,0262	1,0330	1,02703
200°	1,0440	1,0440	1,03950.

Die berechneten und beobachteten Werthe differiren nur um wenige Tausendstel, so dass wir in der That die specifischen Wärmen einer Substanz in den verschiedenen Temperaturen der wahren Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers in diesen Temperaturen proportional setzen können.

Denken wir uns jetzt ein Thermometer, welches so calibrirt sei, dass zwischen je zwei Theilstrichen immer genau derselbe Wärmewerth liege, welcher dem Quecksilber zugeführt werden muss, damit seine Temperatur von 0° auf 1° erhöht wird, so würde dieses Thermometer jedesmal eine andere Temperatur anzeigen, wie unsere gewöhnlichen Quecksilberthermometer. Nennen wir diese Temperatur eines Körpers die wahre Temperatur desselben zum Unterschiede von der Temperatur des Quecksilberthermometers, welche wir die scheinbare nennen wollen, so erhalten wir die wahre Temperatur ϑ eines Körpers aus der scheinbaren, indem wir für jeden einzelnen Temperaturgrad den wahren Ausdehnungscoefficienten berechnen und dann alle diese Werthe summiren, also

$$\vartheta = \left(\frac{\gamma}{\gamma} + \frac{\gamma_1}{\gamma} + \frac{\gamma_2}{\gamma} + \dots + \frac{\gamma_t}{\gamma} \right).$$

Das letzte Glied γ_t gibt die Ausdehnung bei der Temperatur t° an. Es ist nun eine sehr zeitraubende Arbeit, die einzelnen Glieder alle zu berechnen, wir werden aber auch in den meisten Fällen hinreichend genaue Resultate erhalten, wenn wir den mittleren Werth aus dem ersten und letzten Gliede der Summe bilden. Dieselbe besteht aus t Gliedern, somit ist

$$\vartheta = \frac{t}{2} \left(1 + \frac{\gamma_t}{\gamma} \right) \dots \dots \dots 9.$$

Bezeichnen wir die vom absoluten Nullpunkte aus gerechnete wahre Temperatur mit τ , so ist

$$\tau = 162 + \frac{t}{2} \left(1 + \frac{\gamma_t}{\gamma} \right) \dots \dots \dots 10.$$

Für die wahre Temperatur vom Gefrierpunkte des Wassers ab und die wahre absolute Temperatur werden wir die Zeichen ϑ und τ fernerhin beibehalten.

Da ein nach der wahren Temperatur calibrirtes Thermometer so eingerichtet ist, dass zwischen je zwei Theilstrichen immer derselbe Wärmewerth liegt, so folgt, dass die specifische Wärme eines Aggregatzustandes einer Substanz für die wahren Temperaturen als eine constante Zahl zu setzen ist, und zwar gleich der specifischen Wärme zwischen 0° und 1° Celsius.

§ 5.

Berechnung der einzelnen Arbeiten der Wärme für die festen und flüssigen Körper.

Ersetzen wir in Gleichung 8 die absoluten Temperaturen T und T_1 durch die wahren absoluten Temperaturen τ und τ_1 , so erhalten

wir für den Wärmewerth der Flüssigkeiten die genauere Gleichung

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{5}{2} p v \right) + H \frac{\tau_1}{\tau} \dots \dots \dots 11.$$

In dieser Gleichung ist diejenige für den Wärmewerth der festen Körper ebenfalls enthalten, denn setzen wir für die festen Körper die Schmelzwärme $H = 0$, so erhalten wir für diese die Gleichung

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{5}{2} p v \right) \dots \dots \dots 12.$$

Wird die Temperatur der Gewichtseinheit einer Flüssigkeit um 1° der wahren Temperatur erhöht, so geschieht dies, indem man derselben die specifische Wärme σ zuführt. Es ändert sich dadurch die Rotationsgeschwindigkeit in r_1 , das Volumen in v_1 und die absolute Temperatur in $\tau_1 + 1$. Nach der Erwärmung ist dann der Wärmewerth der Gewichtseinheit einer Flüssigkeit durch die Gleichung

$$Q + \sigma = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{5}{2} p v_1 \right) + H \frac{\tau_1 + 1}{\tau}$$

ausgedrückt. Durch Subtraktion dieser Gleichung von der vorletzten erhalten wir dann die Veränderungen der inneren und äusseren Arbeiten, welche die specifische Wärme σ in der Flüssigkeit hervor gebracht hat, nämlich

$$\sigma = A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{5}{2} p (v_1 - v) \right\} + \frac{H}{\tau}.$$

Setzen wir die zur Erhöhung der Temperatur verbrauchte Wärme

$$A \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) = w$$

und schreiben wir

$$\frac{5}{2} p (v_1 - v) = \frac{5}{2} p v \left(\frac{v_1}{v} - 1 \right)$$

$$\frac{v_1}{v} = 1 + \alpha,$$

so bedeutet α den Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit bei der Temperatur τ_1 und dann wird

$$\frac{5}{2} p (v_1 - v) = \frac{5}{2} p v \alpha.$$

Setzen wir die beiden neuen Werthe in die Gleichung für σ ein, so erhalten wir, wenn wir zugleich das Glied $\frac{H}{\tau}$ auf die linke Seite stellen,

$$\sigma - \frac{H}{\tau} = w + \frac{5}{2} A p v \alpha.$$

Aus der Gleichung für die festen Körper erhalten wir ganz in derselben Weise durch Zuführen der specifischen Wärme s , und wenn

wir die zur Temperaturerhöhung verbrauchte Wärme w_1 und den kubischen Ausdehnungscoefficienten der festen Substanz α_1 nennen

$$s = w_1 + \frac{5}{2} A p v \alpha_1 \dots\dots\dots 13.$$

Durch Subtraction beider Gleichungen wird

$$\sigma - \frac{H}{\tau} - s = w - w_1 + \frac{5}{2} A p v (\alpha - \alpha_1).$$

Die Ausdehnungscoefficienten der festen und flüssigen Substanzen sind so verschwindend kleine Bruchtheile ihres Volumens, dass wir deren Differenz $\alpha - \alpha_1 = 0$ setzen können. Ferner ist die Temperatur eines Körpers unabhängig vom Aggregatzustande, weil die Veränderung des Aggregatzustandes weder eine Erhöhung noch eine Erniedrigung der Temperatur hervorbringt. Die Temperatur einer Substanz ist aber der Ausdruck einer bestimmten Bewegung und zwar der rotirenden Bewegung. Da nun zur Erhöhung der wahren Temperatur eines Körpers um 1° immer gleiche Wärmewerthe im festen und gleiche Wärmewerthe im flüssigen Aggregatzustande verbraucht werden, gleichviel welche die Temperatur des Körpers ist, und da die Oscillationsarbeit im flüssigen Zustande, sowie die Expansionsarbeit im festen und flüssigen Zustande constant sind, da ferner die molekulare Arbeit einer Flüssigkeit von derjenigen eines festen Körpers sich nur durch die Oscillationsbewegung unterscheidet, so folgt, dass die zur Temperaturerhöhung eines Körpers verbrauchte Wärme ebenfalls, sowohl für den festen, wie für den flüssigen Zustand constant sein muss, also $w = w_1$. Clausius nennt die zur Temperaturerhöhung eines Körpers verbrauchte Wärme, welche wir soeben mit w bezeichnet haben, die wahre Wärmecapacität einer Substanz und ist ebenfalls zu der Anschauung gekommen, dass die wahre Wärmecapacität eines Körpers durchaus constant sei, einerlei in welchem Aggregatzustande sich der Körper befindet, oder welche Temperatur er besitze. Da nun beide Glieder auf der rechten Seite der letzten Gleichung $= 0$ sind, so wird

$$s = \sigma - \frac{H}{\tau} \dots\dots\dots 14.$$

Die specifische Wärme der festen Substanz ist also gleich derjenigen der flüssigen Substanz vermindert um den Quotienten aus der Schmelzwärme und der wahren absoluten Schmelztemperatur.

In der nachstehenden Tabelle habe ich die specifische Wärme der festen Substanz aus der specifischen Wärme der flüssigen für einige Substanzen, deren Schmelzwärme Person bestimmt hat, berechnet.

Name der Substanz	Schmelz- wärme	Schmelz- temperat. in Celsius- graden	Oscillation	Spec. Wärme der Flüssig- keit	Spec. Wärme der festen Substanz	
	H	t°	$\frac{H}{\tau}$	σ	berechnet	beobachtet
Wasser	80,0	0 ⁰	0,49597	1,00	0,50403	0,500
Phosphor	5,034	44,2	0,02440	0,2045	0,18010	0,1788
Schwefel	9,368	115	0,03368	0,234	0,20032	0,20259
Natronsalpeter	62,975	310,5	0,13014	0,413	0,28286	0,27821
Kalisalpeter	47,371	339	0,09195	0,33186	0,23991	0,23875
Chlorcalcium	40,70	28,5	0,21358	0,555	0,34142	0,345
Phosphors. Natron	66,80	36,4	0,33652	0,7467	0,41018	0,401
Zinn	14,251	232,7	0,03559	0,0637	0,02811	0,05623
Wismuth	12,640	266,8	0,02889	0,0363	0,00741	0,0308
Blei	5,369	326,2	0,01071	0,0402	0,02949	0,0314.

Die Zahlen stimmen in Anbetracht der Schwierigkeit, die Schmelzwärme und die specifische Wärme einer Substanz genau zu bestimmen, gut überein, mit Ausnahme der Werthe für Zinn und Wismuth, deren specifische Wärme im flüssigen Zustande wahrscheinlich zu klein ist. Zugleich gibt uns die Uebereinstimmung dieser Resultate nochmals einen Beweis, dass -162° der wahrscheinlichste Nullpunkt der absoluten Temperatur ist.

Um die wahre Wärmecapacität einer Substanz zu berechnen, benützen wir die Gleichung 13, aus welcher wir durch Umstellung der Glieder die Gleichung

$$w_1 = s - \frac{5}{2} A p v \alpha_1$$

erhalten. In derselben bedeutet p den Druck der äusseren Luft auf die Flächeneinheit der Oberfläche der betrachteten Substanz. Derselbe ist unter gewöhnlichen Umständen 10332 Kilo auf das Quadratmeter. Da die specifische Wärme s für ein Kilo der Substanz gilt, so ist v das Volumen dieser Gewichtseinheit. Dieselbe ist $= \frac{0,001}{\delta}$ Kubikmeter, wenn δ das specifische Gewicht der Substanz ausdrückt. Setzen wir den Wärmewerth der Arbeitseinheit nach den Versuchen von Joule $A = \frac{1}{424}$, so erhalten wir für die innere und äussere Expansionsarbeit einiger festen Substanzen folgende in calorischen Einheiten ausgedrückte Werthe:

Name der Substanz	spec. Wärme	spec. Gewicht	Kubischer Ausdehnungs-Coefficient	Wärmewerth der Expansionsarbeit
	s	δ	α_1	$\frac{5}{2} A p v \alpha_1$
Eisen	0,1098	7,84	0,0000366	0,000000284
Kupfer	0,0949	8,878	0,0000515	0,000000353
Silber	0,0559	10,50	0,0000573	0,000000332
Platin	0,0335	23,00	0,0000257	0,000000068
Blei	0,03065	11,35	0,0000855	0,000000459
Eis	0,500	0,92	0,000153	0,000010133.

Die zur Expansionsarbeit einer festen Substanz verbrauchte Wärme ist ein so verschwindend kleiner Theil der specifischen Wärme, dass wir in den meisten Fällen diese für die wahre Wärmecapacität einsetzen können.

§ 6.

Arbeitsleistung der Verdampfungswärme.

Hat man eine Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, welche man den Siedepunkt derselben nennt, so verwandelt sie sich in Dampf von gleicher Temperatur. Wie schon erwähnt, besteht die charakteristische Arbeit der Verdampfungswärme darin, dass die Moleküle ihre excentrischen Bahnen verlassen und eine gradlinige Bewegung annehmen, indem sie aus ihrer Kreisbewegung in der Richtung der Tangente wegfliegen. Dieser Vorgang ist mit einer bedeutenden Vergrößerung des Volumens verknüpft, die Verdampfungswärme hat also beim Uebergange eines Körpers aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand eine bedeutende äussere Arbeit zu überwinden. Der gebildete Dampf befindet sich im Zustande der Sättigung, und Druck, Temperatur und Volumen desselben stehen in solcher Beziehung, dass bei einem gegebenen Drucke der gesättigte Dampf immer eine ganz bestimmte Temperatur und ein ganz bestimmtes Volumen besitzt.

Wir können den Wärmewerth der äusseren Arbeit L und der inneren Arbeit λ , welche die Verdampfungswärme leistet, mit Hülfe unserer bisherigen Gleichungen berechnen. Nennen wir die dazu verbrauchte Wärme e , so ist

$$e = A (\lambda + L),$$

wenn A wie immer den Wärmewerth der Arbeitseinheit bedeutet.

Wir fanden früher (Gleichung 4), dass die innere Arbeit der Ex-

pansion immer gleich dem Anderthalbfachen der äusseren Arbeit ist, demnach ist $\lambda = \frac{3}{2} L$ und

$$e = A \frac{5}{2} L.$$

Die bei constantem Drucke p geleistete äussere Arbeit haben wir ebenfalls schon in Gleichung 3 abgeleitet. Dieselbe ist gleich dem Produkte aus dem äusseren Drucke p und der Differenz der beiden Volumina des Körpers beim Beginnen und nach der Vollendung der äusseren Arbeit. Nennen wir dieselben v_0 und v , so ist

$$L = p (v - v_0).$$

Setzen wir das Kubikmeter als Einheit des Volumens, so muss der Druck p in Kilo auf das Quadratmeter angegeben werden. Die Dampfspannungen werden meistens in Millimeter Quecksilber ausgedrückt, demnach ist p gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Höhe h und dem Gewichte eines Volumens Quecksilber von 1 Quadratmeter Grundfläche und 1 Millimeter Höhe, welches gleich 1 Kubikdecimeter ist. Ein solcher Würfel wiegt 13,595 Kilo, weil das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,595 ist. Demnach wird die äussere Arbeit

$$L = 13,595 (hv - hv_0)$$

und der Wärmewerth der gesammten Expansionsarbeit

$$e = A \frac{5}{2} 13,595 (hv - hv_0)$$

$$e = 0,0801 (hv - hv_0).$$

In dieser Gleichung bedeutet v das Volumen des gesättigten Dampfes; wir finden dasselbe vermittelt einer von Herwig*) aufgestellten empirischen Relation durch die Gleichung

$$v = \frac{36,2}{h\delta} \sqrt{273 + t},$$

in welcher δ das specifische Gewicht des nicht gesättigten Dampfes bezogen auf Luft von gleicher Temperatur und gleicher Spannung ausdrückt. Die Temperatur t ist die scheinbare Temperatur in Graden der Centesimalscala. Das Volumen v_0 der Gewichtseinheit Flüssigkeit ist gleich dem Produkte aus dem reciproken Werthe des specifischen Gewichtes derselben und dem Volumen der Gewichtseinheit Wasser. Nennen wir das specifische Gewicht der Flüssigkeit d , so ist

$$v_0 = \frac{0,001}{d}.$$

*) Herwig, Wüllner's Experimentalphysik Bd. III, § 79.

Durch Einsetzen der beiden Werthe für das Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit in unsere obige Gleichung wird dieselbe

$$e = 0,0801 \left(\frac{36,2}{\delta} \sqrt{273 + t} - \frac{0,001 h}{d} \right).$$

Benützen wir diese Gleichung um die äussere und innere Expansionsarbeit des Wasserdampfes zu berechnen, so ist nach Herwig's Angaben $\delta = 0,623$ zu setzen, während d für siedendes Wasser nahezu $= 1$ ist. Wir erhalten dann aus den Versuchen Regnault's über die Verdampfungswärme des Wassers folgende Werthe

Spannung h	Temperatur t°	Wahre Temperatur ϑ	Verdampfungs- Wärme V	Expansions- Arbeit e	Differenz $V - e$
170,91	63,02	63,32	562,5	85,30	477,2
369,80	81,03	81,54	547,8	87,56	460,24
760,00	100,00	100,80	536,67	89,82	446,85
1448,17	119,25	120,48	523,00	92,06	430,94
2225,26	134,4	135,97	514,6	93,76	420,84
3042,51	144,3	146,16	505,4	94,84	410,56
3883,14	153,5	155,82	496,6	95,81	400,79
4643,15	160,3	162,66	492,8	96,48	396,32
6127,67	171,6	174,36	483,9	97,64	386,26
8056,49	183,2	186,42	479,2	98,76	380,46
10354,84	194,8	198,52	471,2	99,84	371,36.

Die von Regnault gefundenen Werthe für die Verdampfungswärme des Wassers in den verschiedenen Temperaturen lassen sich wiedergeben durch die Formel

$$V = 605 - 0,678 \vartheta \dots\dots\dots 15.$$

welche man erhält, wenn man aus zwei Versuchen, z. B. aus der Verdampfungswärme bei 100° und $194,8^\circ$ Celsius die beiden Constanten berechnet.

Durch eine ähnliche Formel kann man auch den gesammten Wärmewerth der inneren und äusseren Expansionsarbeit ausdrücken, welche man auf gleiche Weise durch Bestimmung der Constanten aus zwei Versuchen ableitet. Für e erhalten wir dann die Formel

$$e = 80 + 0,098 \vartheta \dots\dots\dots 16.$$

Wir hatten vorhin

$$e = 0,0801 (hv - hv_0),$$

somit ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen

$$80 + 0,098 \vartheta = 0,0801 (hv - hv_0).$$

Setzen wir den Werth von $h v_0 = 0$, weil derselbe gegen $h v$ immer sehr klein ist, und dividiren wir die Gleichung durch 0,0801, so wird

$$h v = 1000 + 1,223 \vartheta \dots\dots\dots 17.$$

$$v = \frac{1000 + 1,223 \vartheta}{h}.$$

Wir gelangen so zu einer Formel, welche uns das Volumen des gesättigten Wasserdampfes in sehr einfacher Weise wiedergibt. Zum Vergleiche der Richtigkeit habe ich einige Resultate derselben mit denen aus der vorhin erwähnten Formel Herwig's zusammengestellt.

Temperatur nach Celsius =	0°	50°	100°	200°
oder wahre Temperatur =	0°	50,18	100,8	204
Druck h =	4,6	91,982	760	11689
v nach Herwig =	208,71	11,351	1,4766	0,1081
v „ Haeussler =	217,39	11,533	1,478	0,10689.

Die zu unseren späteren Rechnungen zu verwendenden Werthe der Temperaturen zwischen 50° und 200° Celsius stimmen gut überein, so dass wir für die Formel von Herwig auch die abgeleitete einfachere Formel anwenden können. Welche Werthe bei 0° dem wirklichen Volumen am nächsten kommen, lässt sich nicht entscheiden, weil Versuche über das Volumen des gesättigten Wasserdampfes bei so niedrigen Temperaturen nicht vorliegen. Für Rechnungen, welche eine weniger grosse Genauigkeit erfordern, kann man in der letzten Formel statt der wahren Temperatur ϑ auch die scheinbare t einsetzen.

Wir haben in der letzten Tabelle den Wärmewerth der äusseren und inneren Expansionsarbeit von der Verdampfungswärme des Wassers subtrahirt und finden, dass noch eine beträchtliche Wärmemenge übrig bleibt, welche zu innerer Arbeit im Dampf verbraucht wird; welche diese Arbeit ist, können wir sehr leicht ermitteln. Bei unserer Einleitung zur Theorie haben wir den Nachweis geliefert, dass nur drei Arten der Bewegung von einem Molekül ausgeführt werden können, und dass die gesammte lebendige Kraft eines Moleküls gleich der Summe der lebendigen Kräfte seiner rotirenden, fortschreitenden und oscillirenden Bewegung ist. Die Zunahme der fortschreitenden Bewegung beim Uebergange eines Körpers aus dem flüssigen in den Dampfzustand ist in dem Wärmewerthe e der Expansionsarbeit schon enthalten, demnach kann die Wärme $V - e$ nur die Zunahme der rotirenden und oscillirenden Bewegung sein. Nun ist aber unserer Theorie gemäss der Temperaturzustand eines Körpers der Ausdruck der Geschwindigkeit der rotirenden Bewegung seiner Moleküle, der Art, dass eine Steigerung der Temperatur mit einer Vermehrung der Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle gleichbedeutend ist, und umgekehrt kann die rotirende

Bewegung keine schnellere werden, ohne dass auch die Temperatur des Körpers in entsprechender Weise steigt. Da aber beim Uebergange eines Körpers aus dem zweiten in den dritten Aggregatzustand die Temperatur desselben constant bleibt, so darf sich auch die Geschwindigkeit der rotirenden Bewegung bei diesem Vorgange nicht verändern, und aus diesem Grunde kann der Werth der Wärme $V - e$ nur zur Vermehrung der Oscillation verbraucht werden.

Es wird zunächst für uns von Interesse sein, den Wärmewerth der Oscillation eines Dampfes im Zustande der Sättigung zu berechnen. Dieser Werth ist gleich der Summe der in der Flüssigkeit vorhandenen Oscillation und der Verdampfungswärme, vermindert um die äussere und innere Expansionsarbeit der Verdampfungswärme, welche wir vorhin mit e bezeichnet haben. Der Wärmewerth der Oscillation wurde in unserer allgemeinen Gleichung (11) für den Wärmeinhalt einer Flüssigkeit durch das Glied $H \frac{\tau_1}{\tau}$ ausgedrückt, in welchem H die Schmelzwärme, τ die wahre absolute Schmelztemperatur und τ_1 die wahre absolute Temperatur der Flüssigkeit bedeutet, welche im vorliegenden Falle die Verdampfungstemperatur ist. Nennen wir den gesammten Wärmewerth der Oscillation eines gesättigten Dampfes O , so ist

$$O = H \frac{\tau_1}{\tau} + V - e.$$

Wir wollen mittelst dieser Gleichung den Werth von O für gesättigten Wasserdampf bei den in der vorigen Tabelle angeführten Temperaturen berechnen. Für Wasser ist $H = 80$ und $\tau = 162$, ferner $\tau_1 = 162 + \vartheta$, wenn ϑ wieder die wahre Temperatur vom Gefrierpunkte des Wassers ab gerechnet bedeutet.

Temperatur		Oscillation	$V - e$	Wärmewerth	$0 \cdot \sqrt{h v}$
scheinbare	wahre	der Flüssigkeit		der Oscillation	
t	ϑ	$H \frac{\tau_1}{\tau}$		O	
63,02	63,32	111,27	477,2	588,47	19316
81,03	81,54	120,02	460,24	580,26	19243
100,00	100,80	130,40	446,85	577,25	19347
119,25	120,48	139,50	430,94	570,44	19322
134,4	135,97	147,14	420,84	567,98	19397
144,3	146,16	152,18	410,56	562,74	19320
153,5	155,82	156,95	400,79	557,74	19245
160,3	162,66	160,33	396,32	556,65	19274
171,6	174,36	166,10	386,26	552,36	19239
183,2	186,42	172,06	380,46	552,52	19362
194,8	198,52	178,03	371,36	549,39	19368

Mittel 19312

Die Werthe von O schliessen das bemerkenswerthe Resultat in sich, dass die Oscillation des gesättigten Wasserdampfes mit wachsender Temperatur kleiner wird. Dieselben sind ausserdem der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Moleküle umgekehrt proportional. Denn bezeichnen wir die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung mit u , so ist

$$O = \frac{\text{Const.}}{u}.$$

Zum Nachweise der Richtigkeit berechnen wir u aus der bekannten Gleichung (2)

$$pv = \frac{1}{3} nm u^2,$$

in welcher wir, wie schon vorhin gezeigt wurde, $p = 13,595 h$ setzen, wenn der Druck p in Millimeter Quecksilber von der Höhe h gegeben ist. Den sich für u ergebenden Werth setzen wir in die vorige Gleichung ein und erhalten dann

$$O = \frac{\text{Const.}}{\sqrt{\frac{13,595 \cdot h v \cdot 3}{nm}}}.$$

In dieser Gleichung bedeutet nm das Produkt aus der Masse m eines Moleküls und deren Anzahl n , welche Zahlen ebenfalls für ein bestimmtes Gewicht einer Substanz constant sind. Ausserdem ist 13,595 und 3 constant, und demnach

$$O \sqrt{hv} = \text{Const.}$$

Die sich für Wasserdampf ergebenden Werthe der Constanten sind bereits in der letzten Tabelle angeführt. Die Werthe von hv sind nach Gleichung 17 berechnet.

Mit Hülfe der letzten Formel können wir den Wärmewerth der Oscillation des gesättigten Wasserdampfes für jede Temperatur berechnen. Wir erhalten aus den angeführten Werthen von O aber auch noch eine andere Formel, welche einfacher ist, und eine gleiche Genauigkeit besitzt. Die Werthe lassen sich wiedergeben durch die Formel

$$O = 605 - 0,276 \vartheta \dots \dots \dots 18.$$

welche man erhält, indem man aus zwei Versuchen durch Berechnung die beiden Constanten ableitet.

§ 7.

Specifische Wärme der gesättigten Dämpfe.

Auf die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe machte Clausius zuerst aufmerksam, und zwar ist darunter diejenige Wärme zu verstehen, welche einem gesättigten Dampfe zugeführt werden muss, um

dessen Temperatur um 1° zu erhöhen, wenn der Dampf gleichzeitig so comprimirt wird, dass er sich bei der höheren Temperatur wieder im Zustande der Sättigung befindet.

Clausius hat in seiner Theorie die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes berechnet und dafür negative Werthe erhalten, welche in der nachstehenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind. In derselben bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden und h die soeben definirte specifische Wärme für diese Temperaturen. Ich führe die von Clausius berechneten Zahlen hier an, um dieselben zu einigen Rechnungen zu benützen

$t =$	0°	50°	100°	150°	200°
$h =$	$- 1,916$	$- 1,465$	$- 1,133$	$- 0,879$	$- 0,676$.

Nennen wir jetzt W diejenige Wärme, welche Wasser bei 0° Celsius besitzt, so würde man dieses Wasser in Dampf von 100° verwandeln können, indem man es zunächst bis 100° Celsius oder $100,8^{\circ}$ wahre Temperatur erwärmt und dann unter dem Drucke einer Atmosphäre verdampfen lässt. Da die specifische Wärme des Wassers gleich 1 ist, so werden zur Erwärmung von 1 Kilo Wasser $100,8$ Wärmeeinheiten verbraucht. Die Verdampfungswärme bei 100° ist nach Regnault $536,67$, demnach besitzt der auf diese Weise gebildete Dampf $W + 637,47$ Wärmeeinheiten.

Aus diesem Dampfe würde man nach den Clausius'schen Zahlen der obigen Tabelle solchen von 200° erhalten, indem man denselben einfach comprimirt, wodurch ein gewisser Werth an äusserer Arbeit gewonnen wird. Derselbe soll so bedeutend sein, dass die Temperatur des Dampfes nicht nur dadurch von 100° auf 200° steigt, sondern es muss ihm noch eine bedeutende Wärmemenge entzogen werden, welche nach der obigen Tabelle im Mittel zwischen 100° und 200° gleich $\frac{100}{2} (1,133 + 0,676) = 90,45$ Wärmeeinheiten ist. Der auf diese Weise gebildete Dampf würde also ungefähr $W + 547,02$ Wärmeeinheiten besitzen.

Man kann jetzt aber auch das Wasser von 0° in Dampf von 200° auf direktem Wege verwandeln, indem man zunächst den auf ihm lastenden äusseren Druck vermehrt und es dann von 0° auf 200° Celsius oder 204° wahre Temperatur erwärmt, und es dann bei dieser Temperatur verdampfen lässt. Zur Erwärmung des Wassers sind dann 204 Wärmeeinheiten und zur Verdampfung desselben $466,7$ Wärmeeinheiten erforderlich, wie man leicht mittelst Gleichung 15 findet. Der auf diesem Wege gebildete Dampf besitzt demnach $W + 670,7$ Wärmeeinheiten, also fast $123,68$ Wärmeeinheiten mehr, wie der erste

Dampf, obwohl er genau dasselbe Volumen ausfüllt und unter demselben Drucke steht. Diese Rechnungen führen demnach zu einem Widerspruche, den Clausius wohl auch gefunden haben mag, weil er in seiner Theorie die Behauptung aufstellt, dass der Wärmewerth eines Dampfes nicht von seinem augenblicklichen Zustande, sondern von dem Wege abhängig sei, auf welchem er in diesen Zustand gelangt ist.

Wir wollen jetzt die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe auch nach unserer Formel für den Wärmezustand eines Körpers behandeln. Wir bilden zu diesem Zwecke zwei Gleichungen, welche uns die Wärmewerthe des Dampfes vor und nach der Compression und Erwärmung um 1^0 wiedergeben. Dieselben lauten nach Gleichung 5

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p_1 v_1 \right)$$

und die Differenz derselben

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) \right\}.$$

Führen wir für die Differenz $Q_1 - Q$ das Zeichen η ein und nennen wir die wahre Wärmecapacität des Wassers w , so ist, wie schon früher in § 5. gezeigt wurde,

$$w = A \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2).$$

Ferner ist der Wärmewerth der Oscillationen nach der Formel 18 für Wasserdampf

$$A \frac{1}{2} n m b^2 o^2 = 605 - 0,276 \vartheta$$

$$A \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 = 605 - 0,276 (\vartheta + 1),$$

also die Differenz

$$A \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) = - 0,276.$$

Durch Substitution dieser Werthe wird unsere Gleichung

$$\eta = w - 0,276 + A \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v).$$

Setzen wir jetzt wieder $p = 13,595 h$ und $A = \frac{1}{424}$, so wird

$$A \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) = 0,08012 (h_1 v_1 - h v).$$

Ferner ist nach Formel 17

$$h v = 1000 + 1,223 \vartheta$$

$$h_1 v_1 = 1000 + 1,223 (\vartheta + 1),$$

demnach für Wasserdampf

$$A \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) = 0,098.$$

Für die wahre Wärmecapacität w des Wassers können wir nach § 5. ohne eine bemerkenswerthe Ungenauigkeit zu begehen die specifische Wärme des Eises, welche 0,5 ist, einsetzen und erhalten dann

$$\eta = 0,5 - 0,276 + 0,098 = 0,322.$$

Es ergibt sich demnach für die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes ein positiver Werth und zwar sind 0,322 Wärmeeinheiten zur Erwärmung um 1° bei gleichzeitiger Compression desselben bis zum Sättigungspunkte erforderlich.

Zum Beweise für die Richtigkeit dieser Zahl wollen wir jetzt das Wasser von 0° nochmals in Dampf von 200° verwandeln, wenn wir es bei 100° verdampfen lassen und den gebildeten Dampf unter gleichzeitiger Compression bis 200° erwärmen. Wie erwähnt besass der Dampf bei 100° bereits $W + 637,47$ Wärmeeinheiten. Da die Zahl 0,322 sich auf die wahre Temperatur bezieht, und 100 resp. 200° Celsius $= 100,8^\circ$ resp. 204° wahre Temperatur sind, so gebrauchen wir zur Erwärmung des Dampfes noch $(204 - 100,8) 0,322 = 33,23$ Wärmeeinheiten, sodass der Dampf dann $W + 670,7$ Wärmeeinheiten besitzt, also genau so viel, wie der Dampf, den wir eben bei 200° sich bilden liessen.

Wir können die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe auch noch in einer anderen Weise berechnen. Sei der Wärmewerth einer Flüssigkeit, welche unter einem bestimmten Drucke siedet, im Momente, wenn das Sieden beginnt, W , und bezeichnen wir die Verdampfungswärme unter diesem Drucke mit V , so ist nach dem vollendeten Sieden der gesammte Wärmewerth des Dampfes $W + V$. Nennen wir die wahre Temperatur dieses Dampfes vom Gefrierpunkte des Wassers an gerechnet ϑ , und erwärmen wir denselben auf die Temperatur ϑ_1 , während der äussere Druck zugleich so regulirt wird, dass der Dampf immer im Zustande der Sättigung sich befindet, so ist die gesammte Wärmemenge Q des Dampfes, wenn wir die specifische Wärme des gesättigten Dampfes wieder mit η bezeichnen,

$$Q = W + V + \eta (\vartheta_1 - \vartheta).$$

Wir können diese Flüssigkeit, deren Wärmewerth W ist, noch auf eine andere Weise in Dampf von der gleichen Temperatur ϑ_1 verwandeln. Wir erwärmen dieselbe zunächst unter erhöhtem Drucke bis zur Temperatur ϑ_1 , zu welchem Zwecke der Wärmewerth $\sigma (\vartheta_1 - \vartheta)$ zugeführt werden muss, wenn σ die specifische Wärme der Flüssig-

keit ausdrückt. Verwandeln wir dann diese Flüssigkeit bei der Temperatur ϑ_1 in Dampf, so ist die dazu erforderliche Verdampfungswärme V_1 . Der Wärmewerth Q_1 dieses Dampfes ist dann

$$Q_1 = W + \sigma (\vartheta_1 - \vartheta) + V_1.$$

Beide Dämpfe haben jetzt die gleiche Temperatur, ebenso ist das Volumen derselben, weil beide sich im Zustande der Sättigung befinden, sowie der auf ihnen lastende äussere Druck gleich. Aus diesem Grunde muss dann auch der Wärmeinhalt der beiden Dämpfe derselbe, also $Q = Q_1$ sein, und dann ist auch

$$V + \eta (\vartheta_1 - \vartheta) = \sigma (\vartheta_1 - \vartheta) + V_1$$

$$V_1 = V - (\sigma - \eta) (\vartheta_1 - \vartheta).$$

Beträgt die Temperaturdifferenz 1° wahre Temperatur, so ist

$$\vartheta_1 = \vartheta + 1$$

und dann wird

$$\eta = V_1 - V + \sigma.$$

Für Wasserdampf ist nach Gleichung 15

$$V = 605 - 0,678 \vartheta$$

$$V_1 = 605 - 0,678 (\vartheta + 1).$$

Die specifische Wärme σ des Wassers ist $= 1$, also

$$\eta = - 0,678 + 1 = 0,322,$$

wie wir oben schon fanden.

Für einige andere Substanzen gibt Regnault die Verdampfungswärmen bei der Temperatur t durch folgende Formeln wieder

$$\text{Schwefelkohlenstoff (CS}_2\text{)} \quad V = 90 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2$$

$$\text{Aether (C}_4\text{H}_{10}\text{O)} \quad V = 94 - 0,07900 t - 0,0008514 t^2$$

$$\text{Chloroform (CHCl}_3\text{)} \quad V = 67 - 0,09485 t - 0,0000507 t^2$$

$$\text{Chlorkohlenstoff (CClO}_4\text{)} \quad V = 52 - 0,05173 t - 0,0002626 t^2$$

$$\text{Aceton (C}_3\text{H}_6\text{O)} \quad V = 140,5 - 0,13999 t - 0,0009125 t^2.$$

Hieraus ergeben sich für die Temperaturen von 100° , 150° und 200° Celsius folgende Werthe

	Verdampfungswärme bei		
	100°	150°	200°
Schwefelkohlenstoff	76,14	65,506	52,404
Aether	77,586	62,993	44,144
Chloroform	57,008	51,632	46,002
Chlorkohlenstoff	44,201	38,333	31,150
Aceton	117,376	98,969	75,002.

Aus den Temperaturen von 100° und 200° oder den wahren Temperaturen $100,8^\circ$ und 204° erhält man dann die nachstehenden ein-

facheren Formeln, aus denen ich zum Vergleiche mit den Regnault'schen Werthen bei 150° Celsius die Verdampfungswärme für die entsprechende wahre Temperatur 152,1° berechnet habe.

		$\vartheta = 152,1^\circ$
Schwefelkohlenstoff	$V = 99,3 - 0,23 \vartheta$	64,317
Aether	$V = 110,2 - 0,324 \vartheta$	60,920
Chloroform	$V = 67,7 - 0,107 \vartheta$	51,425
Chlorkohlenstoff	$V = 56,9 - 0,126 \vartheta$	37,735
Aceton	$V = 158,8 - 0,411 \vartheta$	96,287.

Die specifischen Wärmen dieser Substanzen im flüssigen Zustande hat Regnault ebenfalls untersucht. In der nachstehenden Tabelle sind die von ihm gefundenen Zahlen dafür angegeben und die sich aus der obigen Formel

$$\eta = V_1 - V + \sigma$$

für die specifischen Wärmen η der gesättigten Dämpfe berechneten Zahlen zusammengestellt. Zum Vergleiche habe ich auch die von Clausius nach seiner Theorie berechneten Werthe für η angeführt.

	Spec. Wärme der Flüssigkeit σ	Specifische Wärme der gesättigten Dämpfe η nach Haeussler	nach Clausius für 0°	für 100°
Schwefelkohlenstoff	0,23523	0,00523	— 0,1837	— 0,1406
Aether	0,52900	0,20500	+ 0,1057	+ 0,1309
Chloroform	0,23235	0,12535	— 0,1079	— 0,0153
Chlorkohlenstoff	0,19798	0,07198	— 0,0442	— 0,0066
Aceton	0,50643	0,09543	— 0,1482	— 0,0515.

Clausius sucht die von ihm gefundenen negativen Werthe für die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes durch die von ihm in Abschnitt VI § 5 beschriebenen Versuche von Hirn und Cazin zu beweisen; doch muss ich hiergegen einwenden, dass bei diesen Versuchen die wichtigsten Faktoren ausser Acht gelassen sind, nämlich die Temperatur und das Volumen der Dämpfe. Wenn gesättigter Wasserdampf durch Compression in eine höhere Temperatur übergeht, so besitzt er jedenfalls ein ganz anderes Volumen und steht unter anderem Drucke, wie gesättigter Wasserdampf von der gleichen Temperatur, deshalb sind die Resultate dieser Versuche nicht vergleichbar mit den aus der Theorie gefundenen Werthen für die specifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe. Wir wollen deshalb diese Versuche ebenfalls theoretisch behandeln.

Denken wir uns in einem Dampfkessel eine gewisse Menge Flüssigkeit und Dampf derselben Substanz eingeschlossen, und wird dann

diesem Inhalt die unendlich kleine Wärmemenge dQ zugeführt, so leistet diese Wärme verschiedene Arbeiten. Zuerst verdampft durch dieselbe eine gewisse Gewichtsmenge der Flüssigkeit, welche wir, da sie unendlich klein ist, dx nennen wollen. Die hierzu erforderliche Wärme können wir durch Vdx ausdrücken, wenn V die Verdampfungswärme der Substanz bedeutet für die Temperatur, welche die Flüssigkeit besitzt. Ausserdem erwärmt aber auch die zugeführte Wärme sowohl die Flüssigkeit, wie den bereits vorhandenen Dampf um die unendlich kleine Temperaturerhöhung $d\vartheta$. Sei der Inhalt des Kessels grade eine Gewichtseinheit Flüssigkeit und Dampf und sei davon die Gewichtsmenge m flüssig, so ist die Menge $1 - m$ dampfförmig. Bezeichnen wir die specifische Wärme der Flüssigkeit mit σ , diejenige des gesättigten Dampfes mit η , so ist die ganze Arbeit der Wärme dQ

$$dQ = Vdx + m\sigma d\vartheta + (1 - m)\eta d\vartheta$$

$$dQ = Vdx + \eta d\vartheta + (\sigma - \eta)m d\vartheta.$$

Die Arbeit Vdx können wir noch in mehrere einzelne Arbeiten trennen, denn wir haben vorhin gesehen, dass die Verdampfungswärme sowohl innere und äussere Expansionsarbeit, wie auch Oscillationsarbeit leistet. Nennen wir Druck und Volumen des eingeschlossenen Dampfes pv , so können wir die unendlich kleine Veränderung der äusseren Arbeit durch $d(pv)$ wiedergeben, deren Wärmewerth $Ad(pv)$ ist. Die innere Expansionsarbeit ist immer gleich dem Anderthalbfachen der äusseren Arbeit, also die Summe der inneren und äusseren Expansion in calorischen Einheiten $\frac{5}{2} Ad(pv)$. Die Oscillationsarbeit der Wärme Vdx besteht darin, dass sie die Oscillationsbewegung der Gewichtsmenge dx um einen gewissen Betrag erhöht. Nennen wir denjenigen Theil der Verdampfungswärme, welcher zu Oscillationsarbeit verbraucht wird, in calorischen Einheiten ω , so ist

$$Vdx = \omega dx + \frac{5}{2} Ad(pv)$$

und dann wird die obige Gleichung durch Einsetzen dieses Werthes

$$dQ = \omega dx + \frac{5}{2} Ad(pv) + \eta d\vartheta + (\sigma - \eta)m d\vartheta.$$

Man kann jetzt aber auch ohne Zufuhr von Wärme einfach den auf dem Dampfe lastenden äusseren Druck vermehren und den gebildeten Dampf comprimiren, wodurch äussere Arbeit gewonnen wird. Die dadurch gewonnene Wärme erhöht sowohl die Temperatur der Flüssigkeit, wie die des Dampfes; es gilt deshalb für diesen Fall dieselbe Gleichung, nur haben wir dann $dQ = 0$ zu setzen, weil keine

Wärme dem Kessel von aussen hierbei zugeführt wird. Für diesen Fall ist also

$$\omega dx + \frac{5}{2} A d(pv) + \eta d\vartheta + (\sigma - \eta) m d\vartheta = 0.$$

Wir haben jetzt noch die Gewichtsmenge dx näher zu bestimmen. Dieselbe kann zweierlei Art sein, denn je nach den Eigenschaften der eingeschlossenen Substanz kann sich bei der Compression ein Theil des Dampfes niederschlagen, oder auch ein Theil der Flüssigkeit durch die erhöhte Temperatur verdampfen. Im ersten Falle, wenn der flüssige Theil vermehrt wird, ist

$$dx = + dm,$$

im zweiten Falle, wenn der flüssige Theil eine Verminderung erleidet, ist

$$dx = - dm.$$

Wir erhalten also durch Einsetzen dieser Werthe in die obere Gleichung für die Compression der gesättigten Dämpfe zwei Gleichungen, von denen die erste für diejenigen Substanzen gilt, welche bei der Compression sich niederschlagen, und die zweite für diejenigen Substanzen, welche bei der Compression überhitzt werden. Es ist also

$$\omega dm + \frac{5}{2} A d(pv) + \eta d\vartheta + (\sigma - \eta) m d\vartheta = 0 \dots\dots I$$

$$- \omega dm + \frac{5}{2} A d(pv) + \eta d\vartheta + (\sigma - \eta) m d\vartheta = 0 \dots\dots II.$$

Für den Fall, dass gar keine Flüssigkeit, sondern nur die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes in dem Kessel eingeschlossen ist, wird die flüssige Menge $m = 0$ und dann ist

$$\omega dm + \frac{5}{2} A d(pv) + \eta d\vartheta = 0 \dots\dots\dots I$$

$$- \omega dm + \frac{5}{2} A d(pv) + \eta d\vartheta = 0 \dots\dots\dots II$$

und hieraus

$$\frac{dm}{d\vartheta} = - \left(\frac{\eta}{\omega} + \frac{5 A d(pv)}{2 \omega d\vartheta} \right) \dots\dots\dots I$$

$$\frac{dm}{d\vartheta} = + \left(\frac{\eta}{\omega} + \frac{5 A d(pv)}{2 \omega d\vartheta} \right) \dots\dots\dots II.$$

Wir wollen diese beiden Gleichungen benützen, um die Gewichtsmenge dm für Wasserdampf von 100° zu berechnen. Nach den Versuchen von Hirn und Cazin schlägt sich ein Theil des Dampfes als Nebel nieder, wenn der Dampf durch Verminderung des auf ihm lastenden Druckes sein Volumen vergrössert; wir berechnen diesen Fall nach Gleichung I. Dagegen zeigen die Versuche, dass der Dampf bei der Compression klar und durchsichtig bleibt. Wir müssen deshalb an-

nehmen, dass der Dampf hierbei überhitzt wird, demnach muss ihm die Gewichtsmenge dm Flüssigkeit zugeführt werden, damit er im Zustande der Sättigung bleibt. Wir berechnen diesen Fall nach Gleichung II. Bezieht sich die Druckveränderung auf eine Temperaturdifferenz von 1° , so ist bei der Ausdehnung $d\vartheta = -1$ und bei der Compression $d\vartheta = +1$. Ferner ist, wie schon mehrfach gezeigt wurde,

$$pv = 13,595 h$$

und für Wasserdampf nach Gleichung 17

$$hv = 1000 + 1,223 \vartheta$$

$$pv = 13,595 (1000 + 1,223 \vartheta).$$

Durch Differentiation dieser Gleichung erhält man

$$d(pv) = 13,595 \cdot 1,223 d\vartheta.$$

Setzen wir nach § 5.

$$\omega = V - e$$

und die Verdampfungswärme V nach Gleichung 15 und die Expansionsarbeit e nach Gleichung 16

$$V = 605 - 0,678 \vartheta$$

$$e = 80 + 0,098 \vartheta,$$

so wird für 100° Celsius oder $100,8^\circ$ wahre Temperatur

$$V - e = 525 - 0,776 \cdot 100,8 = 446,78.$$

Für η fanden wir den Werth 0,322, und weil $A = \frac{1}{424}$ ist, so ergeben sich nach Gleichung I bei der Ausdehnung

$$dm = + 0,0010682 \text{ Kilo}$$

und nach Gleichung II bei der Compression

$$dm = + 0,0010682 \text{ Kilo.}$$

In beiden Fällen, sowohl bei der Ausdehnung wie bei der Compression des gesättigten Wasserdampfes wird die Flüssigkeit um dm vermehrt, es schlägt sich also in beiden Fällen ein Theil des Dampfes nieder. Den ersten Fall bestätigen die Versuche von Hirn und Cazin, indem sich bei der Ausdehnung des gesättigten Wasserdampfes eine Nebelbildung im Innern des Dampfes zu erkennen gibt. Den zweiten Fall bestätigt die Erfahrung, dass jeder Dampf durch Compression flüssig wird. Es geschieht dies aber nicht durch Nebelbildung, sondern der Dampf condensirt sich auf dem Boden des Gefäßes. Würde man in den letzten Gleichungen für η den negativen Clausius'schen Werth für die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes einsetzen, so würde man für dm in beiden Fällen negative Werthe er-

halten, und dann müsste sowohl bei der Ausdehnung, wie bei der Compression dem Dampfe noch Flüssigkeit zugeführt werden, damit er im Zustande der Sättigung bleibt. Diese Rechnungen beweisen also ebenfalls, dass die Clausius'schen Zahlen für die specifische Wärme des gesättigten Wasserdampfes nicht richtig sind.

§ 8.

Trennung der Arbeiten der specifischen Wärme der Dämpfe bei constantem Druck.

Die vorhin bewiesene Thatsache, dass die Oscillation der Moleküle beim gesättigten Wasserdampfe mit steigender Temperatur sich verringert, finden wir auch bestätigt, wenn der Dampf unter constantem Drucke erwärmt wird. Um dieses nachzuweisen, brauchen wir nur den molekularen Zustand des Dampfes vor und nach der Erwärmung durch Gleichungen auszudrücken, so gibt uns die Differenz derselben die durch die zugeführte Wärme eingetretenen Veränderungen. Seien die beiden Gleichungen

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p v_1 \right),$$

so ist die Differenz

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} p (v_1 - v) \right\}.$$

Beträgt die Temperaturerhöhung des Dampfes 1° , so ist für 1 Kilo desselben die Differenz $Q_1 - Q$ gleich der specifischen Wärme des Dampfes bei constantem Drucke, welche wir mit c bezeichnen wollen. Ferner setzen wir die wahre Wärmecapacität

$$A \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) = w$$

und die Zunahme oder Abnahme der Oscillation

$$A \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) = i,$$

so wird

$$c = w + i + A \frac{5}{2} p (v_1 - v).$$

Schreiben wir, wie in § 5. schon gezeigt wurde,

$$A \frac{5}{2} p (v_1 - v) = A \frac{5}{2} p v \alpha,$$

so erhalten wir für i den Werth

$$i = c - w - A \frac{5}{2} p v \alpha.$$

Wir wollen mittelst dieser Gleichung den Werth von i für Wasserdampf unter dem Drucke einer Atmosphäre berechnen. In diesem Falle ist p der Druck der äusseren Luft auf das Quadratmeter, also 10332 Kilo; v ist das Volumen der Gewichtseinheit Wasserdampf unter diesem Drucke, welches wir in § 6. zu 1,478 Kubikmeter bestimmt haben. Für den Ausdehnungscoefficienten α des Wasserdampfes wollen wir den wenig verschiedenen Werth des allgemeinen Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase, also die Zahl 0,00366 einsetzen, und weil $A = \frac{1}{424}$ ist, wird

$$A \frac{5}{2} p v \alpha = \frac{2,5 \cdot 10332 \cdot 1,478 \cdot 0,00366}{424} = 0,32954.$$

Ueber die specifische Wärme c des Wasserdampfes bei constantem Drucke sind keine ganz zuverlässigen Zahlen bekannt. Regnault fand für die specifische Wärme desselben aus vier Versuchsreihen zwischen den scheinbaren Temperaturen t und t_1 folgende Werthe:

Temperaturen		specifische Wärme
t_1	t	s
231,1	127,4	0,46881
225,8	137,7	0,4811
210,4	124,3	0,4808
216	122,7	0,4776
Mittel 220,8	128,2	0,4776.

Die Temperaturen liegen bei jeder Colonne innerhalb so engen Grenzen, dass wir, ohne eine bemerkenswerthe Ungenauigkeit zu begehen, das Mittel aus den vier Versuchen in dieser Weise bilden können. Aus diesen scheinbaren Temperaturen finden wir die wahren mittelst unserer früheren Gleichung 9

$$\vartheta = \frac{t}{2} \left(1 + \frac{\gamma_t}{\gamma} \right),$$

welche für die oberen mittleren Temperaturen die Werthe

$$\vartheta_1 = 225,8; \quad \vartheta = 129,5$$

ergibt. Die specifische Wärme c erhalten wir dann aus der Gleichung

$$c = \frac{220,8 - 128,1}{225,8 - 129,5} 0,4776 = 0,45974.$$

Setzen wir diese beiden für die Expansionsarbeit und die specifische Wärme des Dampfes gefundenen Werthe in die obere Gleichung ein, und für die wahre Wärmecapacität w die schon früher erwähnte Zahl 0,5, so wird der Wärmewerth i der Oscillationsveränderung

$$i = 0,45974 - 0,5 - 0,32954 = -0,3698.$$

Der Werth von i ist negativ bei allen Dämpfen, bei welchen die specifische Wärme kleiner, wie die wahre Wärmecapacität ist.

§ 9.

Bestimmung der Constante k .

Um die Bewegungen der Moleküle, d. h. deren Geschwindigkeit nach mechanischem Maasse zu bestimmen, gehen wir von der allgemeinen Gleichung (1)

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 \omega^2 + \frac{1}{2} n m u^2 + L \right)$$

aus und wollen zunächst den Werth der darin vorkommenden Constante k bestimmen.

Wir haben die Constante k als diejenige Wegelänge definirt, welche ein rotirendes Molekül bei einer Umdrehung zurücklegen würde, wenn dessen rotirende Bewegung sich in eine gradlinige verwandelte. Es kommt hierbei zunächst auf die Gestalt des Moleküls an; da wir aber hiervon gar keine Kenntniss haben, so betrachten wir alle Moleküle als kleine Kugeln und berechnen den Werth von k unter dieser Voraussetzung. Dieselbe ist zwar nicht ganz korrekt, doch werden wir, da die Moleküle unmessbar klein sind, wenigstens einen angenäherten Werth für diese Constante erhalten.

Wir berechnen zunächst den gradlinigen Weg, welchen eine rotirende Kreisscheibe vom Radius ϱ und der Dicke h zurücklegt, wenn sie in der Zeiteinheit r Umdrehungen macht.

Denken wir uns aus dieser Scheibe (Fig. 2) einen Ring herausgeschnitten, welcher von dem Radius x und von dem unendlich wenig grösseren Radius $x + dx$ begrenzt ist, so ist

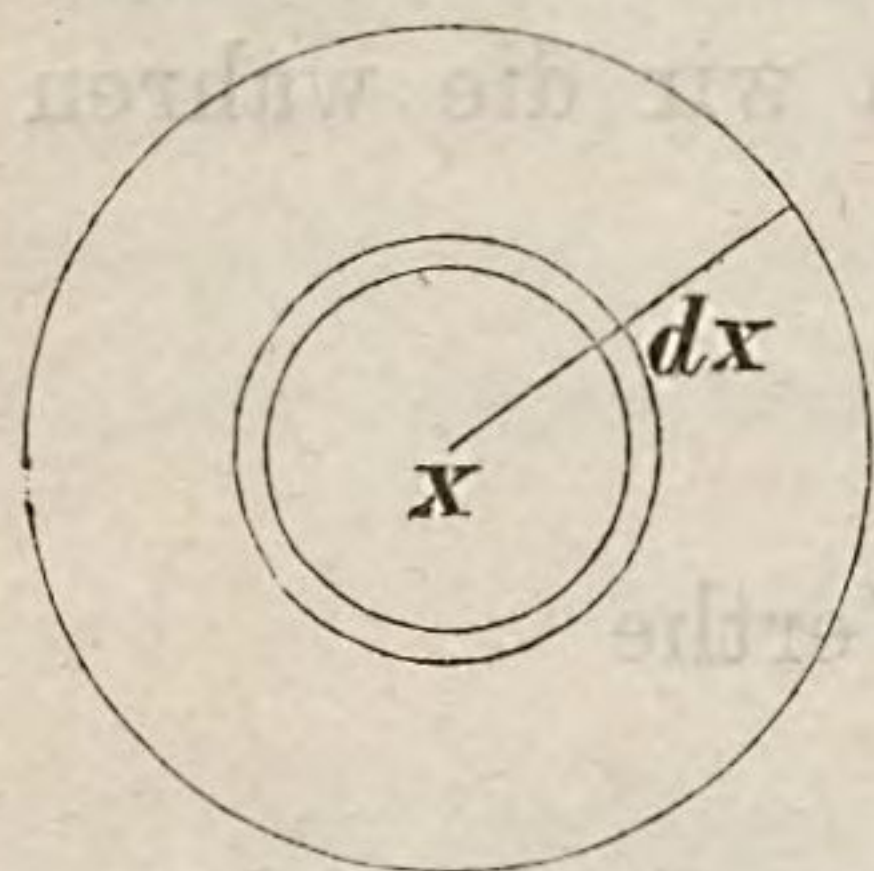


Fig. 2.

$$2\pi x dx h$$

das Volumen dieses Ringes. Setzen wir das Gewicht der Volumeneinheit gleich δ , so ist das Gewicht dieses Ringes

$$2\pi x dx h \delta.$$

Sei r die Anzahl der Umdrehungen, welche die Scheibe in der Zeiteinheit macht, so legt jedes Molekül des Ringes den Weg $2x\pi r$ zurück, mithin entspricht der Rotation des Ringes ein gradliniger Weg von der Länge

$$4\pi^2 x^2 dx r h \delta.$$

Hieraus erhalten wir dann den von dem Gewicht P der ganzen Scheibe zurückgelegten Weg S , wenn wir x alle Werthe annehmen lassen von $x = 0$ bis $x = \varrho$. Dieser Werth ist gegeben durch das Integral

$$PS = 4\pi^2 \delta r h \int_0^g x^2 dx$$

und dieser ist

$$PS = \frac{4}{3} \varrho^3 r \delta h \pi^2.$$

Mit Hülfe dieses Werthes finden wir den von einer rotirenden Kugel zurückgelegten Weg, wenn wir uns dieselbe in lauter parallele Scheiben DD (Fig. 3) von der unendlich kleinen Höhe dx zerlegt denken, welche senkrecht zur Rotationsachse sein sollen. Für eine solche Scheibe vom Radius ϱ haben wir dann bei r Umdrehungen in der Zeiteinheit die Gleichung

$$PS = \frac{4}{3} \varrho^3 r \delta dx \pi^2.$$

Setzen wir den Radius der Kugel gleich a , so erhalten wir die von der ganzen Kugel in gradliniger Bewegung zurückgelegte Wegestrecke, wenn sie statt der rotirenden eine gradlinige Bewegung hätte, indem wir dx alle Werthe annehmen lassen von $dx = -a$ bis $dx = +a$ und alle diese Werthe summiren. Diese Summe gibt uns das Integral

$$P_1 S_1 = \frac{4}{3} r \delta \pi^2 \int_{-a}^{+a} \varrho^3 dx.$$

Wie man unmittelbar an der Figur sieht, ist

$$\varrho^2 = a^2 - x^2; \quad \varrho^3 = (a^2 - x^2)^{\frac{3}{2}},$$

demnach

$$P_1 S_1 = \frac{4}{3} r \delta \pi^2 \int_{-a}^{+a} (a^2 - x^2)^{\frac{3}{2}} dx.$$

Die Integralrechnung ergibt für die Summe unter dem Summenzeichen den Werth $1,17841 a^4$, demnach ist, weil $\pi = 3,14159$ ist,

$$P_1 S_1 = 3,7021 r \delta \frac{4}{3} a^4 \pi.$$

Das Gewicht P_1 der Kugel ist gleich dem Produkte aus ihrem Volumen und dem Gewichte der Volumeneinheit, also

$$P_1 = \frac{4}{3} a^3 \pi \delta,$$

demnach

$$S_1 = 3,7021 ar.$$

Für den Fall, dass a gleich 1 Meter und r gleich 1 sind, ist die

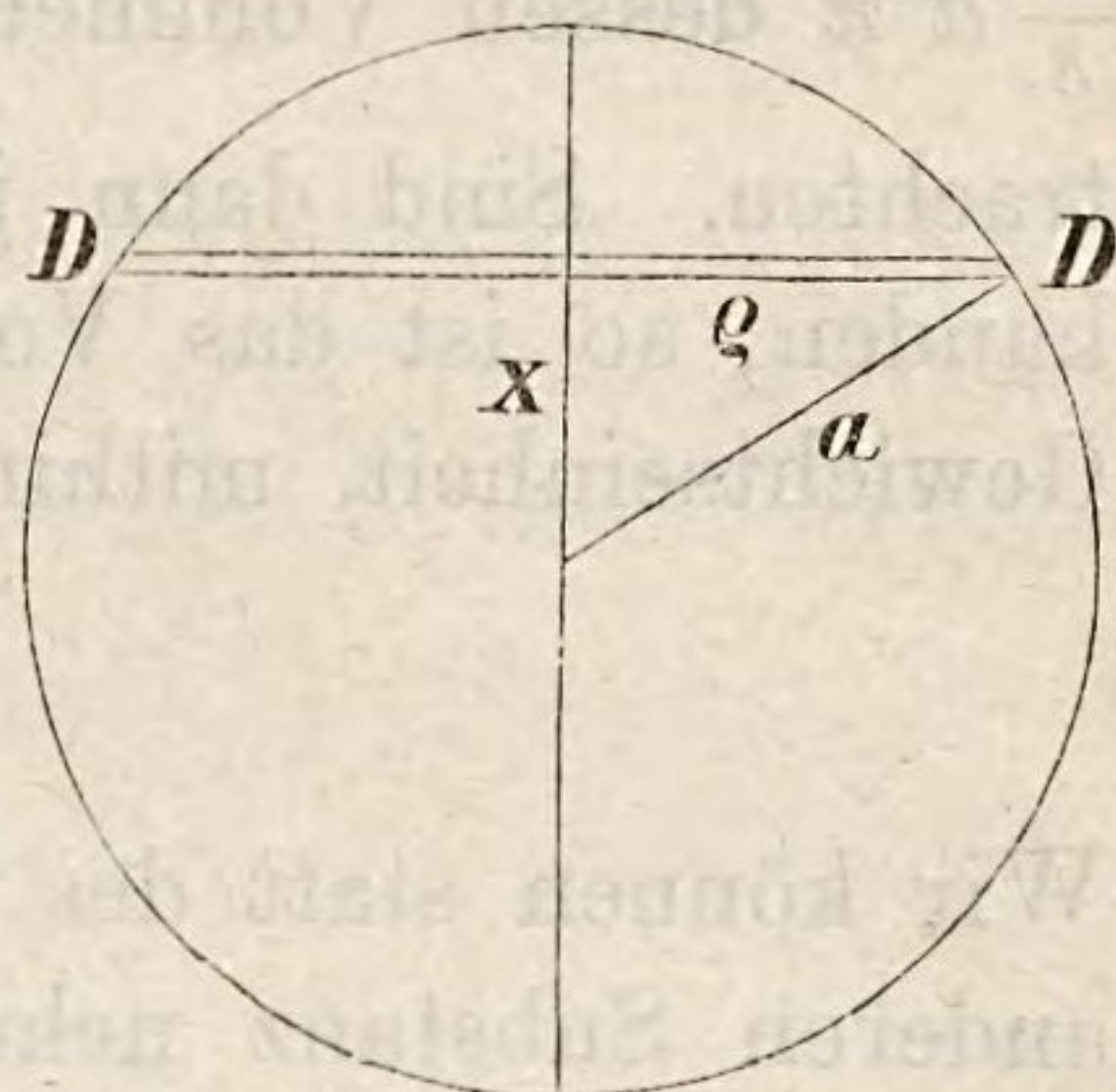


Fig. 3.

lebendige Kraft der Kugel bei einer Umdrehung dieselbe, als ob die Kugel in derselben Zeit einen Weg von 3,7021 Meter in gradliniger Richtung zurückgelegt hätte.

Setzen wir als Einheit des Längenmaasses das Meter, so ist das Kubikmeter die Einheit des Volumens; demnach ist $\frac{1}{1000}$ das Volumen der Gewichtseinheit Wasser bei 4° Celsius. Verstehen wir in der vorigen Gleichung unter a den Radius eines Moleküls Wasser, so ist $\frac{4}{3} a^3 \pi$ dessen Volumen, weil wir alle Moleküle als kleine Kugeln betrachten. Sind dann in der Gewichtseinheit Wasser n Moleküle vorhanden, so ist das Volumen aller Moleküle gleich dem Volumen der Gewichtseinheit, mithin

$$n \frac{4}{3} a^3 \pi = \frac{1}{1000}.$$

Wir können statt des Wassers auch die Gewichtseinheit irgend einer anderen Substanz nehmen. Sei z. B. das specifische Gewicht irgend eines Metalles δ_1 , so ist $\frac{1}{1000 \delta_1}$ das Volumen der Gewichtseinheit. Sind dann n_1 Moleküle vom Radius a_1 in der Gewichtseinheit vorhanden, so ist wie vorhin

$$n_1 \frac{4}{3} a_1^3 \pi = \frac{1}{1000 \delta_1}.$$

Bezeichnen wir das Gewicht eines Moleküls Wasser mit p , das Gewicht eines Moleküls der anderen Substanz mit p_1 , so verhalten sich die Summen der in der Gewichtseinheit vorhandenen Moleküle umgekehrt, wie deren Gewichte. Demnach ist

$$n : n_1 = \frac{1}{p} : \frac{1}{p_1}.$$

Das Gewicht eines Moleküls aber ist gleich dem Produkte aus seinem Volumen v und seinem specifischen Gewichte, für welches wir auch das specifische Gewicht δ der Substanz einsetzen können, demnach

$$n : n_1 = \frac{1}{v \delta} : \frac{1}{v_1 \delta_1}.$$

Die Volumina der Moleküle sind

$$v = \frac{4}{3} a^3 \pi; \quad v_1 = \frac{4}{3} a_1^3 \pi,$$

mithin

$$n : n_1 = \frac{1}{a^3 \delta} : \frac{1}{a_1^3 \delta_1}.$$

Da nun das specifische Gewicht δ des Wassers gleich 1 ist, so wird

$$n_1 a_1^3 \delta_1 = n a^3.$$

Setzen wir diesen Werth in die obige Gleichung ein, so erhalten wir wieder wie beim Wasser

$$n \frac{4}{3} a^3 \pi = \frac{1}{1000}$$

$$a = \left(\frac{1}{1000 \frac{4}{3} n \pi} \right)^{\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4000 \pi} \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}}.$$

Demnach ist der von einem einzigen Molekül bei r Umdrehungen in der Zeiteinheit zurückgelegte Weg

$$s = 3,7021 r \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt[3]{\frac{3}{4000 \pi}},$$

oder weil nach unserer Definition

$$\frac{s}{r} = k$$

und $\pi = 3,14159$ ist

$$k = 0,22966 \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Nach dieser Gleichung zu urtheilen scheint es, als ob k einen unberechenbar kleinen Werth besässe. Dies ist aber nicht der Fall, denn nach Einsetzen dieses Werthes in den mehrfach angewandten Ausdruck für die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung wird

$$\frac{1}{2} n m k^2 r^2 = \frac{1}{2} m r^2 (0,22966)^2 \frac{n}{n^{\frac{2}{3}}}.$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung hat der Quotient $\frac{n}{n^{\frac{2}{3}}}$ sowohl im Zähler wie im Nenner sehr grosse Werthe, wir müssen also auch den Ausdruck $\left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}$ auf eine dementsprechende Form bringen. Wir setzen

$$n = x + 1$$

und dann ist

$$\left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1}{x+1} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(1 + \frac{-x}{x+1} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Entwickelt man diese Summe nach der binomischen Weise, so wird

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}} &= 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{-x}{x+1} \right) + \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} - 1 \right)}{2} \left(\frac{-x}{x+1} \right)^2 \\ &\quad + \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} - 1 \right) \left(\frac{1}{3} - 2 \right)}{2 \cdot 3} \left(\frac{-x}{x+1} \right)^3 + \dots \end{aligned}$$

Da wir uns unter x eine sehr grosse Zahl vorstellen müssen, so können wir den Quotienten $\frac{x}{x+1} = 1$ setzen, weil dessen Werth von 1

nur sehr wenig verschieden ist. Ausserdem convergirt die Reihe *in infinitum* gegen die Null, und weil jedes Glied derselben kleiner wie das vorhergehende ist, so folgt, dass die Glieder der Null schon sehr nahe sind, wenn die höheren Potenzen von $\frac{x}{x+1}$ einen merklichen Werth erreichen, welcher aber immer kleiner wie 1 ist. Demnach ist auch

$$\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} - 1\right)}{2} - \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{1}{3} - 1\right) \left(\frac{1}{3} - 2\right)}{2 \cdot 3} + \dots$$

Rechnet man den Werth auf der rechten Seite aus, so findet man zunächst, dass alle Glieder mit Ausnahme des ersten das negative Vorzeichen haben. Der Werth der ganzen Summe nähert sich aber immer mehr der Zahl $\frac{1}{3}$, je mehr Glieder man ausrechnet, so dass wir

$$\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3}$$

setzen können, und dann wird der Werth der Constante k

$$k = 0,22966 \frac{1}{3} = 0,07655.$$

Der reciproke Werth der Zahl ist

$$\frac{1}{k} = 13,0633.$$

Wird demnach ein Kilo einer Substanz auf die Höhe von 1 Meter gehoben, so ist die dazu verbrauchte Arbeit, also die Arbeitseinheit genau dieselbe, welche erforderlich ist, um sämtliche Moleküle dieser Substanz 13,0633 Umdrehungen machen zu lassen.

§ 10.

Beschreibung der oscillirenden Bewegung, Werth der Constante b .

Die oscillirende Bewegung eines Moleküls ist wesentlich verschieden von der schwingenden Bewegung eines Pendels, oder der Bewegung eines Moleküls bei der Wellenbewegung; wir müssen deshalb uns zunächst eine genaue Vorstellung von dieser Bewegung machen. Wir denken uns zu diesem Zwecke ein rotirendes Molekül, oder weil die Vorstellung eines grösseren Körpers einfacher ist, eine rotirende Kugel, welche in der Zeiteinheit r Umdrehungen machen möge. Nach dem bekannten Principe von der Erhaltung der Rotationsebene bewegt sich jeder Theil der rotirenden Kugel in einer Ebene, und alle diese Ebenen liegen senkrecht zur Rotationsachse der Kugel.

Würde jetzt die Kugel, welche wir uns wie eine Bohnenberger'sche Kugel nach allen Richtungen beweglich denken, von irgend einer Seite einen Anstoss erhalten, so dass die Rotationsachse derselben um einen gewissen Winkel gedreht wird, so wird durch den Anstoss ein gewisser Werth mechanischer Arbeit verbraucht, welche wir nach dem Principe von der Erhaltung der Energie in der Bewegung der Kugel wiederfinden müssen. Wir wollen uns diesen Vorgang durch Fig. 4 veranschaulichen. Sei NS die Rotationsachse der Kugel, und wird dieselbe durch den Stoss so verschoben, dass die Achse der Kugel sich in die Stellung N_1S_1 bewegt, so bildet die jetzige Richtung der Rotationsachse mit der vorhergehenden einen gewissen Winkel, den wir φ nennen wollen. Würde der Anstoss so heftig sein, dass die Kugel sich einmal um sich selbst nach der angegebenen Richtung bewege, so würde nachher die Achse der Kugel wieder in die Linie NS fallen, und dann hat die rotirende Kugel eine Oscillation um ihre Achse vollendet. Da sie aber nur den Winkel φ zurücklegt, so hat sie nur den

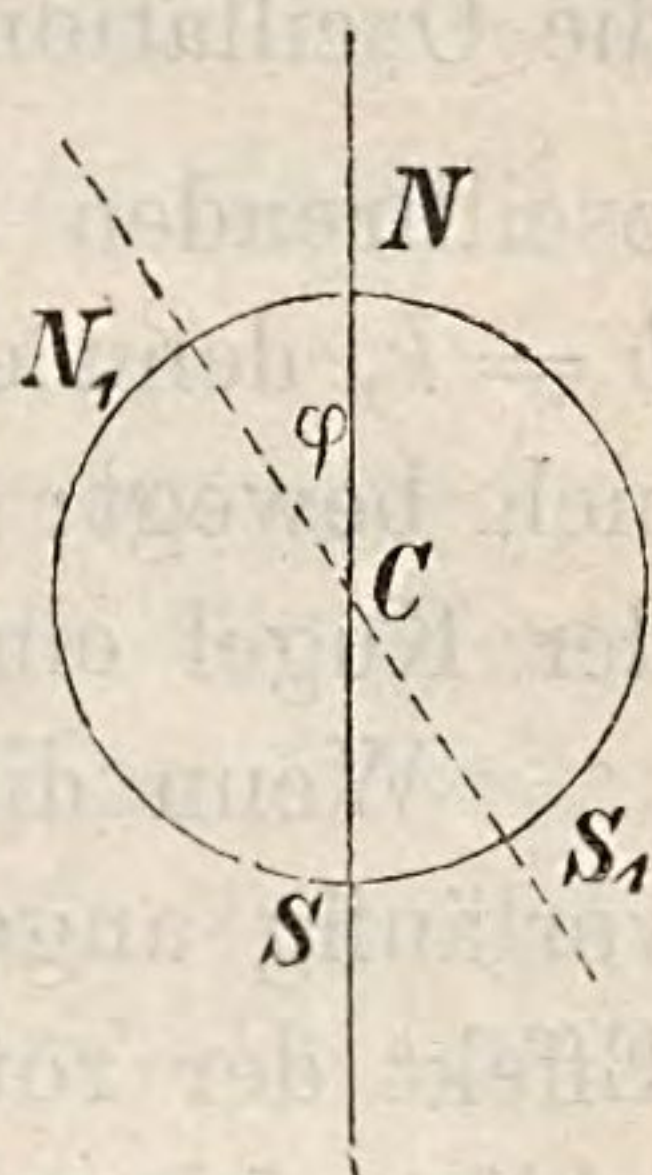


Fig. 4.

$\frac{\varphi}{360}$ Theil einer Oscillation zurückgelegt. Gesetzt, die Kugel würde jetzt, nachdem ihre Achse in die Stellung N_1S_1 gekommen ist, von neuem angestossen, wobei wir annehmen wollen, dass ihr Mittelpunkt C unverändert am Platze bliebe, wie dies ja auch bei einer Bohnenberger'schen Kugel der Fall ist, so macht sie jetzt eine Bewegung nach einer anderen Richtung, und ihre Axe möge sich dann in einer beliebigen Stellung N_2S_2 befinden. Nennen wir den Winkel, welchen ihre jetzige Stellung mit der vorigen bildet, φ_1 , so hat die Kugel im zweiten Falle den $\frac{\varphi_1}{360}$ Theil einer Umdrehung zurückgelegt. Wird jetzt die Kugel noch mehrere Male angestossen, so beschreibt ihre Achse nacheinander die Winkel $\varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_n$, und dann hat die Kugel in der Zeiteinheit ausser ihrer rotirenden Bewegung um ihre Achse noch eine oscillirende Bewegung vollzogen, deren Grösse durch die Summe aller Winkel φ also $\int \frac{\varphi}{360}$ gegeben ist. Setzen wir

$$\int \frac{\varphi}{360} = 0,$$

so würde der Effekt der oscillirenden Bewegung genau derselbe sein, wenn die Kugel nach dem ersten Anstoss o Umdrehungen gemacht hätte um eine zweite Achse, welche senkrecht auf die Mitte ihrer Rotationsachse zu stehen kommt. Drücken wir demnach die lebendige

Kraft der Kugel für o Umdrehungen dieser Art aus, so ist die gesammte lebendige Kraft derselben gleich der Summe der lebendigen Kräfte ihrer rotirenden und oscillirenden Bewegung. Nennen wir die Masse der Kugel m und diejenige Wegelänge, welche einer Umdrehung entspricht, k , so ist $\frac{m}{2} k^2 r^2$, wie bereits früher gezeigt, die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung. Da wir die homologe Constante für die Oscillation b genannt haben, so ist $\frac{m}{2} b^2 o^2$ die lebendige Kraft der oscillirenden Bewegung. Nun ist aber für eine Kugel die Constante $b = k$, denn es ist ganz gleichgültig, nach welcher Richtung die Kugel sich bewegt; immer wird bei einer Umdrehung derselben jeder Punkt der Kugel einmal um ihren Mittelpunkt gedreht.

Wenn die Kugel sich nicht in einer festen Lage befindet, wie wir vorläufig angenommen haben, sondern frei beweglich ist, so bleibt der Effekt der rotirenden und oscillirenden Bewegung ganz derselbe, nur addirt sich zu ihrer lebendigen Kraft dieser beiden Bewegungen noch diejenige der fortschreitenden. Die Bedingungen der Oscillation in der beschriebenen Weise sind bei den Molekülen der Flüssigkeiten und Gase vollständig vorhanden, denn es ist unvermeidlich, dass die Moleküle bei ihren excentrischen Bewegungen nicht aneinander stossen. Ist dieser Anstoss so stark, dass die Rotationsebenen der Moleküle dadurch verschoben werden, so bewirkt dies den Uebergang des Körpers aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand.

Wir haben uns die Moleküle eines Körpers als kleine Kugeln vorgestellt und rechtfertigten diese Annahme durch die unmessbare Kleinheit derselben. Für die Moleküle eines Körpers hat demnach unter dieser Voraussetzung die Constante b denselben Werth 0,07655, welchen wir im vorigen Paragraphen für die Constante k abgeleitet haben. Wir setzen demnach den reciproken Werth derselben

$$\frac{1}{b} = 13,0633$$

und haben dann die beiden Unbekannten in der allgemeinen Wärme-gleichung bestimmt, so dass wir zu den Berechnungen übergehen können.

§ 11.

Die Bewegungen der Moleküle nach absolutem Maasse.

Wir wollen jetzt die Bewegungen der Moleküle ihren absoluten Werthen nach berechnen und zwar zuerst für die Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Wir benützen dazu die allgemeine

Gleichung 5

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right) \dots \dots 19.$$

in welcher laut Gleichung 2

$$p v = \frac{1}{2} n m u^2 \dots \dots \dots 20.$$

ist. Wir haben in diesen beiden Gleichungen zu berechnen:

- 1) Die Rotationsgeschwindigkeit r der Moleküle. Wir verstehen darunter die Anzahl der Umdrehungen, welche ein Molekül in der Zeitsekunde macht.
- 2) Die Oscillation o der Moleküle, welche ebenfalls einer gewissen Anzahl Rotationen in der Sekunde gleichwerthig ist. Wir können uns diese Bewegung der Moleküle als eine Rotation derselben um eine zweite Achse vorstellen, welche aber durch den gegenseitigen Anstoss der Moleküle vielfach aus ihrer Richtung abgelenkt wird.
- 3) Die excentrische Bewegung der Moleküle. Dieselbe ist gleich der Geschwindigkeit u , mit welcher der Mittelpunkt eines Moleküls während einer Sekunde in seiner excentrischen Bahn fortschreitet.

In der obigen Gleichung 19 enthält der Werth von Q den gesamten Wärmewerth eines Körpers vom absoluten Nullpunkte an gerechnet. Für die Gewichtseinheit eines festen Körpers ist Q gleich dem Produkte aus der absoluten Temperatur τ desselben und seiner specifischen Wärme s bei 0° Celsius, mithin

$$Q_1 = s \tau.$$

Bei den Flüssigkeiten müssen wir zur Gesamtwärme der festen Substanz im Momente des Schmelzens noch die Schmelzwärme und die Wärme der Flüssigkeit von der Schmelztemperatur an bis zur Temperatur, in welcher die Flüssigkeit sich grade befindet, hinzuaddiren. Sei τ die absolute Schmelztemperatur eines Körpers, und τ_1 die absolute Temperatur der Flüssigkeit, für welche die molekularen Bewegungen berechnet werden sollen, ferner sei die specifische Wärme der Flüssigkeit σ und die Schmelzwärme der Substanz H , so ist der gesammte Wärmewerth

$$Q = s \tau + H + (\tau_1 - \tau) \sigma.$$

Setzen wir für σ den Werth aus der Gleichung 14

$$\sigma = s + \frac{H}{\tau}$$

ein, so wird

$$Q = \tau_1 s + H \frac{\tau_1}{\tau}.$$

Aus dieser und der obigen Gleichung 19 erhalten wir dann

$$\tau_1 s + H \frac{\tau_1}{\tau} = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right).$$

Die in dieser Gleichung enthaltene Arbeit der oscillirenden Bewegung haben wir früher durch Gleichung 7 bestimmt. In derselben drückte T die scheinbare Temperatur der Flüssigkeit im Momente des Schmelzens und T_1 die scheinbare Temperatur derselben im gegenwärtigen Zustande aus. Wir ersetzen dieselbe richtiger durch die wahren absoluten Temperaturen τ und τ_1 und gelangen dann zu der Gleichung

$$A \frac{1}{2} n m b^2 o^2 = H \frac{\tau_1}{\tau} \dots \dots \dots 21.$$

Durch Subtraktion dieser Gleichung von der letzten wird

$$\tau_1 s = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{5}{2} p v \right) \dots \dots \dots 22.$$

Die drei Gleichungen 20, 21, 22 geben uns die drei Arten der molekularen Bewegungen getrennt an; wir können demnach die Geschwindigkeit einer jeden einzelnen berechnen.

Wir nehmen zu diesem Zwecke als Einheit für die Länge das Meter an und das Kilo als Einheitsmaass für das Gewicht. Für das Produkt nm , welches die Anzahl n der in einer Substanz enthaltenen Moleküle, multiplicirt mit der Masse m eines Moleküls, ausdrückt, können wir auch das Gewicht q einer Substanz, dividirt durch die Zahl g einsetzen, welche die Beschleunigung beim freien Falle ausdrückt. Im vorliegenden Falle ist g die Gewichtseinheit, also

$$nm = \frac{1}{g}.$$

Die aufgestellten drei Gleichungen werden demnach

$$pv = \frac{u^2}{3g}$$

$$A \frac{b^2 o^2}{2g} = H \frac{\tau_1}{\tau}$$

$$\tau_1 s = A \left(\frac{k^2 r^2}{2g} + \frac{5}{2} p v \right).$$

In der ersten und letzten Gleichung bedeutet p den Druck der äusseren Luft auf die Flächeneinheit der Oberfläche einer Substanz. Derselbe ist unter gewöhnlichen Umständen gleich 10332 Kilo auf das Quadratmeter. Ferner ist v das Volumen für 1 Kilo der betrachteten Substanz. Dasselbe ist für 1 Kilo Wasser $\frac{1}{1000}$ Kubikmeter, und wenn

wir das specifische Gewicht irgend einer anderen Substanz mit δ bezeichnen, so nimmt die Gewichtseinheit dieser Substanz das Volumen $\frac{1}{1000\delta}$ ein. Die Zahl A ist der Wärmewerth der Arbeitseinheit und nach den Versuchen von Joule in runder Zahl $\frac{1}{424}$; g ist bei uns $= 9,80882$. Setzen wir dann noch für k^2 und b^2 die in den beiden letzten Paragraphen gefundenen Werthe ein, so erhalten wir für die Geschwindigkeiten der molekularen Bewegungen folgende Werthe

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot 9,80882 \cdot 10332}{1000\delta}}$$

$$o = 13,0633 \sqrt{2 \cdot 9,80882 \cdot 424 H \frac{\tau_1}{\tau}}$$

$$r = 13,0633 \sqrt{2 \cdot 9,80883 \left(424 \tau_1 s - \frac{5 \cdot 10332}{2 \cdot 1000\delta} \right)}.$$

Dieselben werden nach Ausführung der Rechnungen

$$u = 17,437 \sqrt{\frac{1}{\delta}} \dots \dots \dots 23.$$

$$o = 1191,4 \sqrt{H \frac{\tau_1}{\tau}} \dots \dots \dots 24.$$

$$r = 57,86 \sqrt{424 \tau_1 s - \frac{25,83}{\delta}}.$$

In der letzten Gleichung kann man das zweite Glied unter der Wurzel in den meisten Fällen als verschwindend klein gegen das erste Glied vernachlässigen. Dann nimmt die Gleichung die einfachere Form an

$$r = 1191,4 \sqrt{\tau_1 s} \dots \dots \dots 25.$$

Ich habe die Gleichungen 23 und 25 benützt um die Geschwindigkeit der rotirenden und excentrischen Bewegung einiger festen Körper bei 0° zu berechnen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Der Werth der wahren absoluten Temperatur ist in diesem Falle 162° .

Name der Substanz	Spec. Gewicht δ	Spec. Wärme s	Rotations- geschwindigkeit r	fortschreitende Geschwindigkeit u
Eisen	7,84	0,1098	5025	6,2277 ^m
Kupfer	8,878	0,0949	4671	5,8523
Silber	10,50	0,0559	3585	5,3813
Platin	23,00	0,0335	2776	3,6360
Blei	11,35	0,03065	2655	5,1735.

Für einige Substanzen im flüssigen Zustande habe ich ebenfalls die absoluten Werthe der molekularen Bewegungen für die Schmelz-

temperaturen berechnet. Für diese ist $\tau_1 = \tau$; der Werth von τ ergibt sich aus Gleichung 10

$$\tau = 162 + \frac{t}{2} \left(1 + \frac{\gamma_t}{\gamma} \right)$$

Name des flüssigen Körpers	Schmelz- temp.	Schmelz- wärme	spec. Gewicht	spec. Wärme der festen Substanz	Rotation	fort- schreitende Bewegung	Oscil- lation
	t^0	H	δ	s	r	u	o
Phosphor	44,2	5,034	1,77	0,1788	6412	13,106	2673
Schwefel	115	9,368	2,033	0,20259	8943	12,229	3647
Zinn	232,7	14,251	7,291	0,05623	5653	6,468	4498
Wismuth	266,8	12,640	9,822	0,0308	4374	5,564	4236
Blei	326,2	5,369	11,352	0,0314	4726	5,175	2761
Zink	415	28,13	6,861	0,09555	9025	6,657	6319.

Es erübrigt uns jetzt noch die Molekularbewegung der Gase und Dämpfe zu berechnen. Wir benützen zur Auffindung der gradlinigen Bewegung die Gleichung 22. Dieselbe ist insofern etwas unbequem, als das specifische Gewicht der Gase und Dämpfe auf dasjenige der atmosphärischen Luft bezogen wird, während δ in der Gleichung 23 das specifische Gewicht einer Substanz bezogen auf Wasser ausdrückt. Ein Kubikmeter Luft bei 0^0 Celsius wiegt 1,293 Kilo, und ein anderes Gas, dessen specifisches Gewicht bezogen auf Luft Δ_0 sein möge, wiegt $1,293 \Delta_0$ Kilo, mithin wiegt 1 Kubikdecimeter eines Gases $0,001293 \Delta_0$ Kilo. Auf Wasser bezogen wird demnach das specifische Gewicht δ eines Gases

$$\delta = 0,001293 \Delta_0$$

$$\frac{1}{\delta} = \frac{773,3}{\Delta_0}$$

Nennen wir den Ausdehnungscoefficienten eines Gases wieder α , so wird für eine andere Temperatur t in Celsiusgraden das specifische Gewicht

$$\Delta = \Delta_0 (1 + \alpha t)$$

$$\frac{1}{\delta} = \frac{773,3}{\Delta} (1 + \alpha t).$$

Durch Einfügen dieses Werthes in Gleichung 23 erhalten wir für die gradlinige Bewegung der Gase die Gleichung

$$u = 17,437 \sqrt{\frac{773,3}{\Delta} (1 + \alpha t)} = 485^m \sqrt{\frac{1 + \alpha t}{\Delta}}.$$

Dieselbe Formel hat Clausius*) abgeleitet und danach die Geschwindig-

*) Clausius, Poggend. Ann. Bd. C.

keit der Moleküle berechnet, so dass es überflüssig ist, diese Rechnungen hier zu wiederholen.

Die Geschwindigkeit der rotirenden Bewegung für die Gase und Dämpfe können wir nur berechnen, wenn wir die specifische Wärme der Substanz im festen Zustande kennen. Alsdann gibt uns Gleichung 25 die Anzahl der Umdrehungen in der Zeitsekunde an.

Die Berechnung der oscillirenden Bewegung ist mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft und in den seltensten Fällen ausführbar, weil von den wenigsten Substanzen die dazu nöthigen Daten bestimmt werden können. Wir finden dieselbe vermittelst Gleichung 19

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right).$$

Nennen wir die wahre Wärmecapacität der Substanz w , und die wahre absolute Temperatur derselben τ , so ist

$$w\tau = A \frac{1}{2} n m k^2 r^2,$$

in welcher wir, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu begehen, für w auch die specifische Wärme der festen Substanz einsetzen können. Die Wärmemenge Q ist gleich der gesamten Wärmemenge, welche dem Körper zugeführt wurde, vom Nullpunkte der absoluten Temperatur bis zum gegenwärtigen Zustande des Gases. Bezeichnen wir die specifische Wärme der festen Substanz mit c , der Flüssigkeit mit s und des Gases mit σ , und sei die absolute Schmelztemperatur der Substanz τ_0 , die absolute Verdampfungstemperatur unter dem gegebenen Drucke τ_1 , ferner die Schmelzwärme H und die Verdampfungswärme V , so ist

$$Q = c\tau_0 + H + s(\tau_1 - \tau_0) + V + (\tau - \tau_1)\sigma.$$

Setzt man die beiden letzten Werthe in die Wärmegleichung ein und für b den in § 10. ermittelten Werth 0,07655, so kann der Werth von o berechnet werden, wenn die übrigen in der Gleichung vorkommenden Grössen durch Versuche ermittelt sind. Diese Grössen sind eigentlich nur für Wasser genau bekannt, man kann deshalb auch vorläufig nur für dieses die Oscillation im dampfförmigen Zustande ausrechnen.

§ 12.

Das Dulong'sche Gesetz.

Die Zahlen, welche wir im vorigen Paragraphen für die Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle einiger festen Substanzen bei 0° erhalten haben, sind sehr verschieden; nichts desto weniger verändern sich diese Geschwindigkeiten nicht, wenn man zwei verschiedene Körper von

gleicher Temperatur zusammenbringt. Daraus folgt aber, dass bei gleicher Temperatur die lebendige Kraft der Rotation für alle Moleküle gleich sein muss, denn wäre dies nicht der Fall, wäre z. B. die lebendige Kraft der Rotation für die Moleküle einer Substanz grösser wie die einer anderen, so müsste nothwendiger Weise ein Uebergang der lebendigen Molekularkraft von diesem Körper zum anderen eintreten, und hiermit ist dann eine Aenderung in der Temperatur verbunden. Da aber erfahrungsgemäss die Temperatur beider Körper dieselbe bleibt, so muss die lebendige Kraft der Rotation für alle Moleküle, in welchem Aggregatzustande der Körper sich auch befindet, bei gleicher Temperatur constant sein. Es kann, wie schon früher hervorgehoben wurde, in Bezug auf die Temperatur nur die rotirende Bewegung der Moleküle in Betracht kommen, denn die oscillirende Bewegung derselben äussert sich nicht als erhöhte Temperatur; wir sehen dies daran, dass die Schmelzwärme, welche die Oscillationsbewegung hervorruft, niemals die Temperatur eines Körpers erhöht. Die excentrische und gradlinige Bewegung der Moleküle ist die Ursache der Expansionsfähigkeit aller Substanzen, und die Erfahrung zeigt, dass die Temperatur eines Körpers sinkt, wenn die gradlinige Bewegung durch Ausdehnung des Volumens vermehrt wird. Wäre die Temperatur die Summe der rotirenden und gradlinigen Bewegung, so müsste diese Summe bei der Ausdehnung ungeändert bleiben. Ausserdem müsste die Verdampfungswärme, weil sie den Molekülen einer Substanz eine bedeutende Geschwindigkeit der gradlinigen Bewegung ertheilt, die Temperatur der Substanz erhöhen. Dies tritt aber nicht ein, weil die gradlinige Bewegung sich nicht als Temperatur äussert.

Um die lebendigen Kräfte der rotirenden Bewegungen verschiedener Substanzen vergleichen zu können, müssen wir zunächst ein Maass feststellen, durch welches deren Werthe ausgedrückt werden können. Wir haben schon in § 1. erwähnt, dass man sich die rotirende Bewegung eines Moleküls durch eine gradlinige ersetzt denken kann und setzten damals die lebendige Kraft der rotirenden Bewegung

$$\frac{m}{2} k^2 r^2 = \frac{m}{2} u_1^2,$$

wenn u_1 die Geschwindigkeit dieser gradlinigen Bewegung ausdrückt. Die lebendige Kraft einer gradlinigen Bewegung wird durch die Arbeit gemessen, welche diese Kraft leisten kann, wenn die Bewegung zur Ruhe kommt. Diese Arbeit besteht darin, dass die Kraft ein gegebenes Gewicht entgegengesetzt der Schwere auf eine gewisse Höhe heben würde. Die Beziehung, welche zwischen der lebendigen Kraft eines Körpers von der Masse m und der Geschwindigkeit u_1 und der Arbeit

dieser Kraft existirt, drückt man bekanntlich durch die Gleichung

$$PS = \frac{m}{2} u_1^2$$

aus, wenn P das Gewicht angibt und S die Höhe bezeichnet, auf welche dasselbe durch die Kraft gehoben wurde. Aus dieser und der vorigen Gleichung folgt dann

$$PS = \frac{m}{2} k^2 r^2.$$

Wir können auf diese Weise die lebendige Kraft eines rotirenden Körpers in gleicher Weise wie bei der gradlinigen Bewegung durch die Arbeit der Kraft ausdrücken. Im gegebenen Falle ist m die Masse eines Moleküls, oder gleich dem Quotienten aus seinem Gewicht q und der Zahl g , welche die Beschleunigung beim freien Falle ausdrückt, also $\frac{q}{g}$. Das Gewicht eines Moleküls ist gleich dem Produkte aus seinem Volumen v und seinem specifischen Gewichte, für welches wir mit grosser Annäherung das specifische Gewicht δ der Substanz einsetzen können. Somit ist

$$m = \frac{q}{g} = \frac{v\delta}{g}$$

$$PS = \frac{v\delta}{2g} k^2 r^2,$$

oder weil die Arbeit PS nach der Theorie constant sein soll, und $\frac{k^2}{2g}$ überhaupt constant sind, muss

$$v\delta r^2 = \text{Const.}$$

sein.

Bezeichnen wir das Atomgewicht der Elemente mit G und sei n die Anzahl der darin enthaltenen Atome, welche Zahl für das Atomgewicht einer jeden Substanz dieselbe ist, so haben wir

$$nv\delta = G$$

und dann wird

$$\frac{Gr^2}{n} = \text{Const.}$$

Die neuere Chemie hat nun Gründe anzunehmen, dass selbst bei den Elementen die Atome nicht immer frei beweglich sind, sondern zwei, drei oder mehr Atome zu einem Molekül verbunden sind. In diesem Falle ist v das Volumen eines solchen Moleküls, und wenn dann x Atome zu einem Molekül verbunden sind, so enthält das Atomgewicht $\frac{n}{x}$ Moleküle. Für diese Substanzen wird dann

$$\frac{nv\delta}{x} = G; \quad v\delta = \frac{xG}{n}$$

und weil der Werth von n constant ist

$$xGr^2 = \text{Const.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Atome der Elemente einzeln sich bewegen, ist $x = 1$ und das Produkt aus dem Atomgewichte und dem Quadrate der Rotationsgeschwindigkeit eine constante Zahl. Dies trifft in der That zu für die Elemente, deren Rotationsgeschwindigkeit wir für die Temperatur von 0° im vorigen Paragraphen berechnet haben. Dieselben ergeben folgende Werthe

Name der Substanz	Rotationsgeschw. r	Atomgewicht G	Gr^2
Eisen	5025	56	100000
Kupfer	4671	63,4	14141
Silber	3585	108	13833
Platin	2776	197,4	13881
Blei	2655	207	15212
			14591
			Mittel 14332

Die Zahlen in der letzten Colonne sind durch 100000 dividirt. Die Werthe stimmen ziemlich gut überein. Die Unterschiede rühren wahrscheinlich daher, dass in den Elementen nicht alle Atome frei beweglich sind, sondern dass sie theilweise zu Molekülen vereinigt sind. Vielleicht auch waren die specifischen Wärmen der Substanzen, aus welchen die Rotationsgeschwindigkeiten berechnet sind, nicht genau bestimmt.

Setzen wir den aus der Gleichung

$$xGr^2 = \text{Const.}$$

sich für r^2 ergebenden Werth in die Wärmegleichung für die festen Körper (Gleichung 12)

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2 r^2 + \frac{5}{2} pv \right)$$

ein, so ist

$$Q = A \left(\frac{1}{2} nmk^2 \frac{\text{Const.}}{xG} + \frac{5}{2} pv \right).$$

Die Gesamtwärme Q ist gleich dem Produkte aus der wahren absoluten Temperatur τ der Substanz und der specifischen Wärme s derselben, also $Q = s\tau$. Demnach ist

$$s\tau - A \frac{5}{2} pv = A \frac{1}{2} nmk^2 \frac{\text{Const.}}{xG}.$$

Wir haben in § 5. gezeigt, dass das Glied $A \frac{5}{2} pv$, welches die innere und äussere Expansionsarbeit der festen Körper ausdrückt, verschwindend klein ist und demnach, ohne einen bemerkenswerthen Fehler

zu begehren, vernachlässigt werden kann. Setzen wir demnach dasselbe gleich Null, so erhalten wir

$$s\tau = A \frac{1}{2} n m k^2 \frac{\text{Const.}}{xG} \dots\dots\dots 26.$$

Da nun für die Körper gleicher Temperaturen alle Grössen in dieser Gleichung mit Ausnahme von s , x und G constant sind, so wird

$$xsG = \text{Const.} \dots\dots\dots 27.$$

oder das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewichte der Elemente ist eine constante Zahl unter der Voraussetzung, dass die Atome der Elemente für sich einzeln frei sich bewegen, also $x = 1$ ist. Für die meisten Elemente scheint $x = 1$ zu sein, denn die That- sache, dass das Produkt aus dem Atomgewichte und der specifischen Wärme der Elemente, die sogenannte Atomwärme eine constante Zahl gibt, welche im Mittel nahezu 6,38 ist, ist bereits seit längerer Zeit unter dem Namen des Dulong'schen Gesetzes bekannt. Für einige Elemente, und zwar für Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Silicium ist die Atomwärme beträchtlich kleiner gefunden worden. Der Theorie gemäss ist also bei diesen $x > 1$; es ist zwar nicht nöthig, dass x eine ganze Zahl ist, weil wir nicht wissen können, ob die Atome sämmtlich, oder nur theilweise zu Molekülen vereinigt sind.

Bei den Flüssigkeiten und Gasen kann, wie aus Vorstehendem ohne Weiteres ersichtlich ist, von einer Uebereinstimmung mit dem Dulong'schen Gesetze nicht die Rede sein, weil die specifischen Wärmen dieser Aggregatzustände ausser der Arbeit der rotirenden Bewegung der Moleküle eine bedeutende Oscillations- und Expansionsarbeit zu überwinden haben, welche nicht, wie die Expansionsarbeit der festen Körper, vernachlässigt werden kann.

§ 13.

Ueber die Cohäsion und Elasticität.

Zum Schlusse will ich noch einige Gedanken über die Cohäsion der festen Substanzen zufügen, weil dieselbe beim Uebergange eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand verschwindet, mithin im engsten Zusammenhange mit der Schmelzwärme steht. Man versteht unter der Cohäsion den Widerstand, welchen ein fester Körper der Trennung oder Verschiebung seiner Moleküle durch Einwirkung mechanischer Kräfte auf dieselben entgegensetzt. Man empfindet denselben beim Zerschlagen, Zerschneiden, Feilen, Zerquetschen etc. eines festen Körpers, überhaupt bei jeder Veränderung seines molekularen Gefüges. Diese Eigenschaft der festen Körper findet man in den Lehr-

büchern der Physik durch eine gegenseitige Anziehungskraft erklärt, welche zwischen den Molekülen thätig sein soll, und welche die Trennung zu verhindern strebt. In denselben Lehrbüchern wird dann die Kraft als die äussere Ursache definirt, welche den Bewegungszustand der Materie verändert. Die Vorstellung, welche man sich mit Hülfe der ersten Erklärung von der Wirkung einer Anziehungskraft machen könnte, wird durch die Definition der Kraft wieder vernichtet, denn wenn man sich fragt, welche Bewegung bringt die Anziehungskraft der Moleküle hervor, so gibt es nur die eine Antwort: „keine“. Die ganze Hypothese von der molekularen Anziehungskraft ist also weiter nichts, wie eine schön klingende Umschreibung einer Eigenschaft, welche an und für sich aber ganz werthlos ist.

Auch gelangt man noch durch eine andere Ueberlegung mit dieser Erklärung in Widersprüche. Vermehrt man nämlich den auf einem festen Körper lastenden äusseren Druck, so wird derselbe zusammengedrückt, und die Moleküle nähern sich, mithin würde deren gegenseitige Anziehungskraft, wenn eine solche vorhanden wäre, verstärkt. Vermindert man jetzt wieder den Druck, so dehnt das Volumen des Körpers sich aus und zwar deshalb, weil die Moleküle in ihren excentrischen Bahnen das Bestreben haben, sich von einander zu entfernen. Wäre zwischen den Molekülen eine Anziehungskraft thätig, so wäre gar kein Grund vorhanden, dass der Körper sich jetzt ausdehne, im Gegentheil bei der Ausdehnung müsste noch eine besondere Arbeit geleistet werden, weil die Moleküle sich durch die grössere Annäherung auch mit grösserer Kraft anziehen. Man könnte nun als Grund der Ausdehnung angeben, dass die Moleküle sich von einander entfernen, weil sie äussere Arbeit leisten. Dies wäre aber gerade die Umkehrung von Ursache und Wirkung, denn die Moleküle leisten äussere Arbeit, weil ihre excentrischen Bahnen sich vergrössern.

Bleiben wir dabei stehen, dass die Cohäsion ein Widerstand ist, so kann dieser Widerstand immer nur materieller Art sein, und zur Beseitigung desselben muss eine gewisse lebendige Kraft verbraucht werden, welche den Widerstand in Bewegung setzt. Wir haben also den Nachweis zu führen, dass in einem Aggregat rotirender Moleküle ein Widerstand der beschriebenen Art existirt, welcher beim Verschwinden der Cohäsion in Bewegung gesetzt wird, und dass zur Ueberwindung dieses Widerstandes ein gewisser Werth mechanischer Arbeitskraft verbraucht wird.

Diese Bedingungen existiren bei den Molekülen der festen Körper. Dieselben besitzen nach der Theorie zwar eine rotirende und excentrische Bewegung, aber keine oscillirende Bewegung. Jeder rotirende

Körper, also auch ein rotirendes Molekül hat das Bestreben, seine Rotationsebene unverändert zu behalten, so lange bis äussere Kräfte dieselben verschieben. Dieses ist ein Widerstand materieller Art; derselbe wird beseitigt, indem die Moleküle durch die verbrauchte Arbeitskraft der Schmelzwärme eine oscillirende Bewegung annehmen.

Die Erhaltung der Rotationsebene kann also in Bezug auf die genannten Bedingungen, welche zur Ueberwindung eines materiellen Widerstandes erforderlich sind, als der Grund der Cohäsion betrachtet werden, nur fragt es sich, in welcher Weise die Erhaltung der Rotationsebene beim Einwirken mechanischer Kräfte auf einen festen Körper einen Widerstand von solcher Bedeutung hervorbringt, wie man denselben z. B. bei Eisen und Stahl empfindet. Die Erfahrung zeigt uns zunächst, dass nicht jede Bewegung, welche den Molekülen eines festen Körpers als oscillirende zugeführt wird, das Schmelzen desselben herbeiführt, sondern nur dessen Temperatur erhöht, mithin keine andauernde oscillirende Bewegung unterhalb der Schmelztemperatur eines Körpers existiren kann. Man kann nämlich durch Schlagen oder Hämmern eines festen Körpers eine Erschütterung und demnach auch eine oscillirende Bewegung seiner Moleküle bewirken; wir müssen aber daraus, dass der Aggregatzustand des Körpers sich hierbei nicht verändert, sondern nur dessen Temperatur erhöht wird, den Schluss ziehen, dass die durch den Schlag ertheilte oscillirende Bewegung als solche unterhalb der Schmelztemperatur nicht dauernd existiren kann, sondern sich sofort in rotirende Bewegung umsetzt, die sich der Theorie nach als erhöhte Temperatur zu erkennen gibt.

Mit welcher Geschwindigkeit diese Umwandlung der Oscillation in rotirende Bewegung vor sich geht, können wir nicht berechnen; doch können wir aus einzelnen Erscheinungen schliessen, dass dieselbe wenigstens bei einigen Substanzen sehr gross ist. Man hat z. B. die Beobachtung gemacht, dass eine Kanonenkugel, welche im Fluge gegen eine Panzerplatte anprallt, in demselben Augenblicke rothglühend wird, in welchem sie anstösst. Die Umwandlung der Bewegung bei diesem Vorgange ist zweifacher Art. Zuerst wird die lebendige Kraft der gradlinigen Geschwindigkeit, welche die Kugel in ihrem Fluge besitzt, durch den Anprall aufgehalten und in eine erschütternde, d. h. oscillirende Bewegung ihrer Moleküle umgesetzt. In demselben Augenblicke aber auch wandelt sich die Oscillation in rotirende Bewegung um, und diese ist so bedeutend, dass die Kugel zum Glühen kommt. Auch die oscillirende Bewegung pflanzt sich mit grosser Geschwindigkeit fort, wie dies die Fortpflanzung des Schalles durch einen festen Körper beweist.

Diese beiden Eigenschaften, welche die Moleküle einer festen Substanz besitzen, die oscillirende Bewegung schnell zu verbreiten und in Rotation umzusetzen, sind es, welche uns verhindern, den Molekülen unterhalb der Schmelztemperatur eine andauernde Oscillationsbewegung zu ertheilen. Denn beim Zerbrechen oder Spalten eines festen Körpers vermittelt mechanischer Kräfte ist die Zeit zu dieser Umwandlung verschwindend klein gegen die Zeit, welche wir gebrauchen, um die Theile des Körpers zu trennen. Die zum Zerbrechen verbrauchte Kraft hat also eine zweifache Arbeit zu leisten, und zwar erstens die unvermeidliche Arbeit der Oscillation und zweitens die Arbeit, welche erforderlich ist, um die beiden Theile des zerbrochenen Körpers auseinander zu bringen. Die erste Arbeit ist viel grösser wie die zweite, und daher kommt es, dass wir beim Zerbrechen des Körpers einen viel grösseren Verbrauch an Arbeitskraft empfinden, als nöthig wäre, um die Theile nach dem Spalten auseinander zu bewegen. Dieser grössere Theil der Arbeitskraft erscheint uns verbraucht durch Ueberwindung eines besonderen in den Molekülen vorhandenen Widerstandes, und dieser ist die Cohäsion. Dieselbe äussert sich bei allen Substanzen in verschiedener Stärke und zwar deshalb, weil das Vermögen der Substanzen, die Oscillation fortzupflanzen und in Wärme umzusetzen, verschieden ist.

Wesentlich unterstützt wird die Cohäsion durch die Elasticität der festen Substanzen, deren Ursache in der excentrischen Bewegung der Moleküle zu suchen ist. Wir haben in § 3. gesehen, dass die Moleküle in ihren excentrischen Bahnen auf die angrenzenden Moleküle einen Druck ausüben, welcher gleich ist dem Drucke der äusseren Luft auf die Oberfläche des von einem Molekül eingenommenen Raumes. Diesen Raum habe ich die Wirkungssphäre des Moleküls genannt. Unter gewöhnlichen Umständen ist dieser Druck von allen Seiten gleich, mithin können wir der Wirkungssphäre eines Moleküls die Gestalt einer kleinen Kugel beilegen, weil die Bedingung, dass das Molekül auf die Wände der Wirkungssphäre ebenfalls einen an allen Punkten gleichen Druck ausübe, die Kugelgestalt voraussetzt. Denn für den Druck eines Moleküls auf die Wände seiner Wirkungssphäre fanden wir damals den Werth $\frac{mu^2}{q+a}$, in welchem q den Radius des Moleküls und a den Radius seiner excentrischen Bahn bedeutet. Vergrössert sich die excentrische Bahn, so wird der Nenner in dem vorstehenden Quotienten grösser, mithin der Druck auf die Wirkungssphäre kleiner, und umgekehrt verkleinert sich die excentrische Bahn, so wird der Nenner des Quotienten kleiner und in Folge dessen der innere Druck grösser.

Die Elasticität eines festen Körpers oder auch einer Flüssigkeit ist also eine nothwendige Folge der excentrischen Bewegung.

Geht die Kugelgestalt der Wirkungssphäre durch irgend einen Vorgang in diejenige eines Ellipsoides über, und nennen wir die grosse Achse der von dem Mittelpunkte des Moleküls in seiner Bahn beschriebenen Ellipse a und die kleine Achse a_1 , so ist der Druck des Moleküls auf die Wände der Wirkungssphäre $\frac{mu^2}{e + \sqrt{aa_1}}$. Dieser Druck ist nicht an allen Punkten der Ellipsoide gleich, sondern er ist an der kleinen Achse derselben grösser wie an der grossen Achse. Bei allen Vorgängen, welche die Kugelgestalt der Wirkungssphäre in eine Ellipsoide verwandeln, ändert sich der Druck des Moleküls auf die Oberfläche der Wirkungssphäre, und zwar ist der Druck auf die kleine Achse immer der grössere. Einige Beispiele werden dies zeigen.

Wird ein fester Körper durch ein Gewicht beschwert, so entsteht in Folge dessen ein ungleicher Druck auf die Wirkungssphären der Moleküle, mithin werden dieselben von dieser Seite her zusammengedrückt, sodass die Kugelgestalt der Wirkungssphären in eine Ellipsoide übergeht, deren kleine Achse in der Richtung des Druckes liegt. Da der Druck der Moleküle an der kleinen Achse grösser ist wie zuvor, so compensirt dieser grössere Druck die Belastung.

Wird ein fester Körper schwebend aufgehängt und ein Gewicht unter denselben, so übt dieses einen Zug auf den Körper aus, dessen Richtung entgegengesetzt ist der Richtung des äusseren Luftdruckes. Der Letztere wird demnach nach dieser Richtung hin vermindert, wodurch die Wirkungssphäre der Moleküle wiederum in eine Ellipsoide übergeht, deren grosse Achse parallel dem Zuge des Gewichtes ist. In diesem Falle dehnt die excentrische Bahn der Moleküle sich in der Richtung des Zuges aus, weil der vorhandene Druck der äusseren Luft einen Gegendruck durch das Gewicht erfahren hat.

In der gleichen Weise wird bei der Torsion oder Biegung eines festen Körpers die Kugelgestalt der Wirkungssphären verändert und dadurch ein Gegendruck im Körper selbst hervorgebracht, welcher dem Körper das Bestreben verleiht, in seinen vorigen Zustand zurückzukehren. Bei einigen Substanzen, wie beim Blei oder Zinn, verschieben sich die Moleküle bei der Biegung, deshalb besitzen diese Metalle auch keine Biegungselasticität. Andere Substanzen, wie z. B. das Glas, zerspringen bei der Biegung, weil dasselbe die molekulare Bewegung schlecht leitet, mithin eine geringe Cohäsion besitzt.

Die Unterstützung, welche die Elasticität der Cohäsion gewährt, besteht nun darin, dass sie der Einwirkung mechanischer Kräfte auf

einen festen Körper einen elastischen Widerstand entgegensetzt, welcher den Molekülen die Zeit gewährt, die empfangene Oscillation in Rotation umzusetzen, ehe der Körper durch den Schlag auseinander geht. Ist der Schlag so bedeutend, dass die Elasticität der Substanz den eindringenden Körper nicht zurückzudrängen vermag, so zerspringt derselbe, während zugleich ein gewisser Betrag mechanischer Arbeit zur erregten Oscillation verbraucht wird.

Die angeführten Beispiele sollen nur in allgemeinen Umrissen ein Bild geben, wie man sich die Eigenschaften der Substanzen als Wirkungen der Molekularkräfte erklären kann, ohne dass man hypothetische Kräfte annimmt, von deren Wirkung man sich nicht einmal eine Vorstellung machen kann, die also in der Wirklichkeit auch nicht existiren können.

§ 14.

Widersprüche in der Clausius'schen Theorie.

Nachdem im Verlaufe meiner Abhandlung gezeigt worden ist, in welcher Weise man die verschiedenartigen Bewegungen der Moleküle als Grund für die Wärme und für die mit ihr zusammenhängenden Eigenschaften der Substanzen, wie ihr Aggregatzustand, Druck und Volumen, betrachten kann, soll jetzt hier noch auf einige Widersprüche hingewiesen werden, welche sich in der Clausius'schen Theorie finden.

Einen Fall dieser Art habe ich in § 7. bereits angedeutet. Clausius stellt in seiner mechanischen Wärmetheorie Bd. I, Abschnitt I, § 9 die Behauptung auf, dass die Gesamtwärme eines Körpers, worunter diejenige Wärmemenge verstanden ist, welche ein Körper aufgenommen hat, wenn er von einem gegebenen Anfangszustande in einen bestimmten Endzustand übergegangen ist, nicht nur von dem Endzustande des Körpers abhängig sei, sondern auch von der Art und Weise, wie der Körper in diesen Endzustand gelangt ist. Diesen Satz hat Clausius aufgestellt, um die von ihm berechneten negativen Werthe der specifischen Wärme der gesättigten Dämpfe zu erklären, welche ich in § 7. angeführt habe. Zugleich habe ich auf dreierlei Weise gezeigt, dass die specifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe nicht negativ, sondern positiv sind, so dass die Clausius'sche Annahme, nach welcher der Zustand eines Körpers von dem Wege abhängig sei, auf welchem er in diesen Zustand gelangt ist, überflüssig wird. Die Clausius'sche Annahme geht aber auch über die Grundannahme seiner Theorie, dass die Wärme eine Bewegung der ponderablen Moleküle sei, hinaus und stellt ausserdem den Werth des mechanischen Aequivalentes der Wärme in Frage. Denn das mechanische Aequivalent der Wärme ist der Quo-

tient aus der Wärme eines Körpers in die mechanische Molekulararbeit desselben. Ist aber die auf einem besonderen Wege in einem Körper erzeugte Wärme grösser oder kleiner, wie die gewöhnliche Wärme des Körpers in diesem Zustande, so hat dieser Quotient verschiedene Werthe, und dies steht im Widerspruche mit der Erfahrung. Die von Clausius in Abschnitt I, § 9 abgeleitete Gleichung 5a

$$Q = W$$

liefert auch keinen Beweis für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme, weil bei einem Kreisprocesse, unter dessen Voraussetzung diese Gleichung gewonnen ist, sowohl Q wie W gleich Null sind.

An einer anderen Stelle in Abschnitt II, § 2 macht Clausius die Nebenannahme, dass die Wärme, welche einem vollkommenen Gase zugeführt wird, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, gleich sei der äusseren Arbeit, die von dem Gase bei der Ausdehnung geleistet wird. Diese Annahme steht im Widerspruche mit dem von mir in § 3. Gleichung 4 und von Clausius in Pogg. Annal. Bd. C bewiesenen Satze, dass die innere Arbeit der Expansion eines Gases immer gleich sei dem Anderthalbfachen der äusseren Arbeit. Die von dem Gase aufgenommene Wärme würde also, wenn sie zur Expansionsarbeit verbraucht würde, nur zu $\frac{2}{5}$ zur äusseren und zu $\frac{3}{5}$ zu innerer Expansionsarbeit verbraucht, ohne Beschränkung, dass die vollkommenen Gase davon eine Ausnahme machen.

Die von dem Gase bei constanter Temperatur aufgenommene Wärme wird aber überhaupt nicht zu Expansionsarbeit verbraucht, wie dies aus Clausius in Abschnitt II, § 9 leicht zu ersehen ist. An dieser Stelle hat Clausius die äussere Arbeit bei constanter Temperatur im Besonderen behandelt, indem er anführt, dass für die Beziehung zwischen Druck und Volumen das Mariotte'sche Gesetz gelte, welches durch die Gleichung

$$pv = \text{Const.}$$

ausgedrückt wird.

Denkt man sich nun ein Gas, welches von einem gegebenen Anfangszustande bei constanter Temperatur durch Veränderung des auf ihm lastenden äusseren Druckes in einen bestimmten Endzustand übergegangen ist, so bleibt die äussere Arbeit bei dieser Aenderung constant, mithin ist die Differenz der äusseren Arbeiten vor und nach der Veränderung gleich Null. Die Clausius'sche Nebenannahme, dass die einem vollkommenen Gase zur Ausdehnung bei constanter Temperatur zugeführte Wärme der äusseren Arbeit gleich sei, ist also nicht zu rechtfertigen, weil die äussere Arbeit in diesem Falle gleich Null ist.

Bei den Wärmeverhältnissen der Gase hat man im Allgemeinen vier Fälle zu unterscheiden und zwar:

- 1) Ausdehnung eines Gases bei constantem Drucke.
- 2) Ausdehnung eines Gases bei constantem Volumen.
- 3) Volumenänderung eines Gases bei constanter Temperatur.
- 4) Volumenänderung eines Gases ohne Aenderung des Wärmeinhaltes.

Ich werde die auf diese vier Fälle bezüglichen Gleichungen hier entwickeln. Zu diesem Zwecke bildet man für jeden einzelnen Fall zwei Gleichungen, welche den Wärmewerth des Gases vor und nach der Aenderung wiedergeben. Die sich ändernden Grössen wollen wir in der zweiten Gleichung, wie bisher, accentuiren.

Fall 1. Erwärmung eines Gases bei constantem Drucke

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p v_1 \right)$$

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} (p v_1 - p v) \right\}.$$

Nennen wir die specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke c_p , die wahre Wärmecapacität der Substanz w , die Oscillationsänderung für einen Temperaturgrad i , und sei die Temperatur des Gases um die unendlich kleine Grösse $d\vartheta$ der wahren Temperatur erhöht worden, so ist

$$Q_1 - Q = c_p d\vartheta$$

$$A \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) = w d\vartheta$$

$$A \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) = i d\vartheta$$

$$A \frac{5}{2} (p v_1 - p v) = A \frac{5}{2} p d v$$

und dann wird die obere Gleichung nach Einsetzen dieser Werthe

$$c_p d\vartheta = (w + i) d\vartheta + A \frac{5}{2} p d v.$$

Ferner kann man setzen

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$p v_1 = p_0 v_0 (1 + \alpha t + \alpha d t)$$

$$p d v = p v_1 - p v = p_0 v_0 \alpha d t = p_0 v_0 \alpha d \vartheta.$$

Nach Einsetzen dieses Werthes ändert sich dann die obige Gleichung in

$$c_p = w + i + A \frac{5}{2} p_0 v_0 \alpha.$$

Fall 2. Erwärmung eines Gases bei constantem Volumen.

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p_1 v \right)$$

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} (p_1 v - p v) \right\}.$$

Nennen wir c_v die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, so erhält man die Gleichung

$$c_v d\vartheta = (w + i_1) d\vartheta + A \frac{5}{2} v dp.$$

Nun ist, wie vorhin

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$p_1 v = p_0 v_0 (1 + \alpha t + \alpha dt)$$

$$v dp = p_1 v - p v = p_0 v_0 \alpha dt = p_0 v_0 \alpha d\vartheta$$

und dann wird

$$c_v = w + i_1 + A \frac{5}{2} p_0 v_0 \alpha.$$

Fall 3. Volumenänderung eines Gases bei constanter Temperatur

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q_1 = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p_1 v_1 \right)$$

$$Q_1 - Q = A \left\{ \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) \right\}.$$

Setzen wir

$$Q_1 - Q = dQ$$

$$A \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) = di$$

und da nach dem Mariotte'schen Gesetze für die Gase bei constanter Temperatur

$$p_1 v_1 = p v = \text{Const.}$$

ist, so wird

$$dQ = di.$$

Die zugeführte Wärme wird also nur zu Oscillationsarbeit verbraucht.

Fall 4. Volumenänderung eines Gases ohne Aenderung seines Wärmeinhaltes.

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o^2 + \frac{5}{2} p v \right)$$

$$Q = A \left(\frac{1}{2} n m k^2 r_1^2 + \frac{1}{2} n m b^2 o_1^2 + \frac{5}{2} p_1 v_1 \right)$$

$$A \left\{ \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) + \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) + \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) \right\} = 0$$

$$A \frac{1}{2} n m k^2 (r_1^2 - r^2) = w d\vartheta$$

$$A \frac{1}{2} n m b^2 (o_1^2 - o^2) = i_2 d\vartheta$$

$$A \frac{5}{2} (p_1 v_1 - p v) = A \frac{5}{2} d(pv)$$

$$(w + i_2) d\vartheta + A \frac{5}{2} d(pv) = 0.$$

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

$$p_1 v_1 = p_0 v_0 (1 + \alpha t + \alpha dt)$$

$$d(pv) = p_1 v_1 - p v = p_0 v_0 \alpha dt = p_0 v_0 \alpha d\vartheta$$

$$w + i_2 + A \frac{5}{2} p_0 v_0 \alpha = 0.$$

Die äussere Arbeit ist in Fall 1, 2 und 4 vollständig gleich; die Oscillationsarbeit hat aber in allen vier Fällen einen verschiedenen Werth.

Schliesslich muss ich noch die graphische Darstellung der äusseren Arbeit, wie sie Clausius gegeben hat, als nicht richtig in Zweifel ziehen. Die äussere Arbeit eines Körpers ist immer das Produkt aus dem äusseren Drucke und dem Volumen des Körpers, lässt sich demnach graphisch durch ein Rechteck darstellen. Geht ein Körper von einem gegebenen Anfangszustande in einen bestimmten Endzustand über, so ist die äussere Arbeit dieser Aenderung immer die Differenz zweier Rechtecke aber niemals eine Curve. Clausius versucht in Abschnitt II, § 9 die Darstellung der äusseren Arbeit durch eine Curve durch die Gleichung

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v} \right)^k$$

zu begründen, in welcher k die Zahl 1,41 ist. Hätte Clausius zuerst die Gleichung auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft, so würde er gefunden haben, dass dieselbe nicht richtig ist; ich will dies deshalb hier nachweisen.

Nach einem Versuche von Regnault (Mémoires de l'Acad. etc. XXI, p. 329) über die Druckverhältnisse der atmosphärischen Luft fanden sich folgende Beziehungen zwischen Druck und Volumen

$$p = 1476,25 \quad v = 969,26$$

$$p_1 = 738,72 \quad v_1 = 1939,69.$$

Durch Einsetzen der Werthe von $\frac{v_1}{v}$ und p_1 in die obige Gleichung findet man den Werth

$$p = 1964,7,$$

während der Versuch

$$p = 1476,25$$

ergab. Solche abnorme Differenzen bei einer Druckveränderung von etwa einer Atmosphäre zeigen deutlich, dass die Clausius'sche Gleichung, welche die äussere Arbeit, als die Gleichung einer Curve beweisen soll, nicht richtig ist.



- Heiberg, Dr. J. L.**, litterargeschichtliche Studien über Euklid. [IV u. 224 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 5.60.
- Henrici, J.**, Professor am Gymnasium zu Heidelberg, und **P. Treutlein**, Professor am Gymnasium zu Karlsruhe, Lehrbuch der Elementar-Geometrie. Zweiter Teil. Perspektivische Abbildung in der Ebene. Berechnung der planimetrischen Größen. Pensum der Sekunda. (Nebst weiteren Ausführungen für Prima.) Mit 189 Figuren in Holzschnitt und einem Kärtchen. [VIII u. 242 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 2.80.
- Hermes, Dr. Johann**, ordentlicher Lehrer am Progymnasium des Königl. Waisenhauses zu Königsberg in Preussen, Gleichungen ersten und zweiten Grades schematisch aufgelöst in ganzen Zahlen. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. [VII u. 87 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 1.60.
- Hochheim, Dr. Adolf**, Professor, Aufgaben aus der analytischen Geometrie der Ebene. Heft I. Die gerade Linie, der Punkt, der Kreis. gr. 8. geh. in 2 Abteilungen: A. Aufgaben. [79 S.] n. *M.* 1.50. B. Auflösungen. [102 S.] n. *M.* 1.50. Zusammen *M.* 3.—
- Holzmüller, Dr. Gustav**, Direktor der Kgl. Gewerbeschule zu Hagen, Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaften und der conformen Abbildungen, verbunden mit Anwendungen auf mathematische Physik. Mit 26 lithographirten Tafeln. [VIII u. 284 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 11.20.
- Klein, Dr. Felix**, o. ö. Professor der Geometrie a. d. Universität Leipzig, über Riemann's Theorie der algebraischen Functionen und ihrer Integrale. Eine Ergänzung der gewöhnlichen Darstellungen. [VIII u. 82 S. mit Figuren im Text.] gr. 8. geh. n. *M.* 2.40.
- Koehler, Dr. Carl**, über eine in der ganzen Ebene gültige Darstellung der Integrale gewisser Differentialgleichungen. [32 S.] gr. 8. geh. *M.* 1.—.
- Königsberger, Leo**, Professor an der Universität zu Wien, allgemeine Untersuchungen aus der Theorie der Differentialgleichungen. [XII u. 246 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 8.—.
- Krazer, Dr. Adolf**, Theorie der zweifach unendlichen Theta-Reihen auf Grund der Riemann'schen Thetaformel. [VII u. 66 S.] gr. 4. geh. n. *M.* 3.60.
- Milinowski, A.**, Oberlehrer am Gymnasium zu Weissenburg i. Elsass, elementar-synthetische Geometrie der Kegelschnitte. Mit Figuren im Text. [XII u. 412 S.] gr. 8. geh. n. *M.* 8.80.

Netto, Dr. Eugen, a. o. Professor an der Kaiser Wilhelms-Universität zu Strassburg i. E., Substitutionentheorie und ihre Anwendung auf die Algebra. [VIII u. 290 S.] gr. 8. geh. n. *M* 6.80.

Pasch, Dr. Moritz, Professor an der Universität zu Gießen, Vorlesungen über neuere Geometrie. [IV u. 201 S.] gr. 8. geh. n. *M* 4.—.

———— Einleitung in die Differential- und Integral-Rechnung. [VII u. 168 S.] gr. 8. geh. n. *M* 3.20.

Prym, Dr. Friedrich, o. ö. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg, Untersuchungen über die Riemann'sche Thetaformel und die Riemann'sche Charakteristiken-theorie. [VIII u. 112 S.] gr. 4. geh. n. *M* 6.—.

Reidt, Prof. Dr. F., Oberlehrer am Gymnasium und der höheren Bürgerschule in Hamm, die trigonometrische Analysis planimetrischer Konstruktions-Aufgaben. [VII u. 50 S.] gr. 8. kart. *M* 1.20.

Salmon, George, analytische Geometrie der höheren ebenen Kurven. Deutsch bearbeitet von Dr. WILH. FIEDLER, Professor am eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich. Zweite verbesserte Auflage. gr. 8. [XVI u. 508 S.] geh. n. *M* 11.20.

Schlömilch, Dr. O., Geh. Schulrat, Übungsbuch zum Studium der höheren Analysis. Zweiter Teil: Aufgaben aus der Integralrechnung. Dritte Auflage. [VII u. 384 S.] gr. 8. geh. n. *M* 7.60.

Weber, Dr. Heinrich, Professor der Physik an der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig, der Rotationsinduktor, seine Theorie und seine Anwendung zur Bestimmung des Ohm in absoluten Maassen. Mit zwei lithographirten Tafeln und in den Text gedruckten Holzschnitten. [IV u. 76 S.] gr. 8. geh. n. *M* 2.40.

Wüllner, Dr. Adolph, Professor der Physik an der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen, Lehrbuch der Experimentalphysik. Erster Band. Allgemeine Physik und Akustik. Vierte vielfach umgearbeitete und verbesserte Auflage. [VIII u. 849 S.] gr. 8. geh. n. *M* 10.—.

Die folgenden Bände des gegenwärtig den ersten Rang einnehmenden ausführlichen Lehrbuchs der Physik werden vorerst noch nicht in neuer Auflage erscheinen. Für die Abnehmer sämtlicher 4 Bände ist daher ein neues Gesamtregister gedruckt worden, welches sich über die 4. Auflage des I. Bandes und die 3. Auflage des II., III. und IV. Bandes erstreckt. Dasselbe wird den Käufern des vollständigen Werkes gratis geliefert.

Zeuthen, H. G., Grundriss einer elementar-geometrischen Kegelschnittslehre. [VI u. 97 S.] gr. 8. geh. *M* 2.—.



Haeussler, J. W.

Beiträge zur mechanischen Wärmetheorie insbesondere die mathematische
Behandlung der von der Wärme geleisteten inneren Arbeiten

Leipzig 1882

Phys.sp. 277 c

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11881613-8